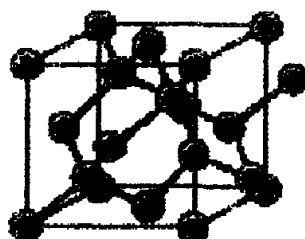


**Міністерство освіти і науки України
Житомирський державний університет імені Івана Франка**

**МАТЕРІАЛИ
ДРУГОЇ РЕГІОНАЛЬНОЇ
НАУКОВО-ПРАКТИЧНОЇ КОНФЕРЕНЦІЇ**

**ЖИТОМИРСЬКІ
ХІМІЧНІ
ЧИТАННЯ**

2010



**21квітня 2010 року
м. Житомир**

Рекомендовано до друку рішенням Вченої ради Житомирського державного університету ім. І. Франка

Збірка матеріалів конференції «Житомирські хімічні читання 2010»

Житомир: ЖДУ, 2010 – 72 с.

21 квітня 2010 року в Житомирському державному університеті імені Івана Франка відбулась друга регіональна науково-практична конференція «Житомирські хімічні читання 2010».

У збірці опубліковані наукові результати досліджень, які виконані в навчальних закладах різного рівня та інститутах Національної академії наук України в галузях хімії неорганічних сполук, аналітичної, органічної хімії, методики викладання хімії.

Рецензенти: зав. кафедри прикладної математики та інформатики д.ф-м. н.,
доц. Ляшенко Б.М.
доцент кафедри хімії Національного агроекологічного
університету, к.х.н. Федішин Б.М.

Адреса редколегії: 10008, м. Житомир, вул. Пушкіна, 42,
природничий факультет, кафедра хімії

Організаційний комітет конференції

Кусяк Наталія Володимирівна

к.х.н., доцент, завідувач
кафедри хімії

Гриців Василь Іванович

к.х.н., доцент кафедри хімії

Анічкіна Олена Василівна

асистент кафедри хімії

Денисюк Роман Олександрович

к.х.н., асистент кафедри хімії

Листван Володимир Миколайович

к.х.н., доцент кафедри хімії

Листван Віталій Володимирович

к.х.н., доцент кафедри хімії

Кичкирук Ольга Юріївна

к.х.н., ст. викл. кафедри хімії

Мацієвський Олександр Евальдович

к.х.н., доцент кафедри хімії

Чумак Володимир Валентинович

к.х.н., ст. викл. кафедри хімії

АДСОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ АКТИВОВАНОГО ВУГІЛЛЯ.

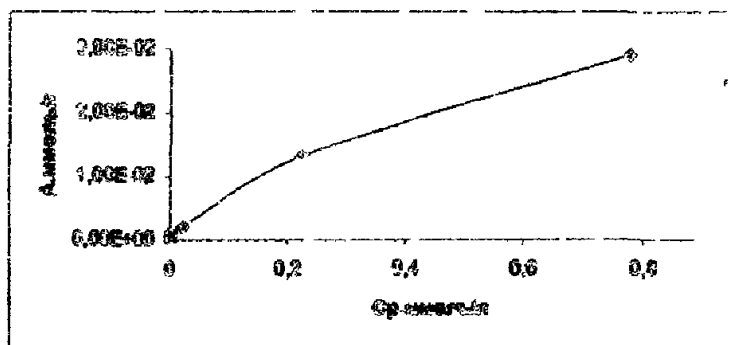
Бондарчук Т.О., Кусяк Н.В.

Житомирський державний університет імені Івана Франка

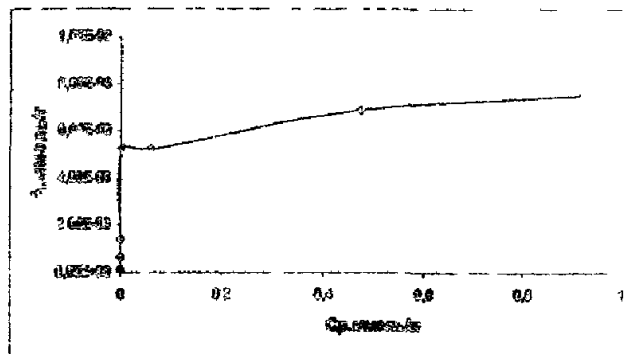
Наукові та технологічні дослідження, спрямовані на зменшення вмісту катіонів важких металів в природних об'єктах, залишаються актуальними і сьогодні. Одним із способів вилучення цих катіонів є їх адсорбція на природних та синтетичних адсорбентах, серед яких важливе місце займає активоване вугілля.

Метою даної роботи став літературний огляд досвіду використання вугілля в якості адсорбенту катіонів важких металів, а також дослідження адсорбційних властивостей активованого вугілля різних марок щодо катіонів Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} . Активоване вугілля являє собою пористі зерноподібні або порошкоподібні вуглецеві тіла, що розвивають при контакті з газоподібними чи рідкими фазами значну площу поверхні для протікання можливих сорбційних процесів. Крім графітових кристалітів активоване вугілля містить від 1/3 до 2/3 аморфного вуглецю. Неоднорідна маса, що складається з кристалітів графіту і аморфного вуглецю, визначає своєрідну пористу структуру активованого вугілля, а також його адсорбційні властивості. На даний час одержане вугілля різних марок, яке відрізняється між собою величинами пор. Так, згідно Міжнародного союзу чистої і прикладної хімії, пори з діаметрами до 0,4 нм називаються субмікропорами, пори з діаметром в межах 0,4-2,0 нм – мікропорами, для пор з діаметром від 2,0 до 50 нм пропонується назва мезопори, а з діаметром вище 50 нм – макropори.

Для досліджень було використано вугілля різних марок - СКН, БАВ, ТРГ, деревні опилки з питомою поверхні від 1200 до 1548 м²/г. Дослідження проводилось в статичному режимі адсорбції. Наважка адсорбенту - 0,1 г, об'єм водного розчину солей вказаних катіонів з концентраціями від 10⁻⁶ до 10⁻³ - 15 мл ($t = 295 \text{ K}$ $\text{pH} = 8,01$), час контакту - 5 годин. Концентрацію катіонів у розчині визначали атомно – абсорбційним методом аналізу на полум'яному атомно – абсорбційному спектрофотометрі С-115- ПК. Ємність сорбенту (A) розраховували за рівнянням $A = (C_0 - C_p) \cdot V/m$. Як свідчать експериментальні дані, різні марки вугілля проявляють досить високі адсорбційні показники. Висока адсорбційна ємність, в середньому, характерна для ТРГ, дещо менша для СКН та БАВ. Щодо природи катіону, то представлені марки найкраще адсорбують Pb^{2+} (в середньому, в межах 80%), тоді як показники адсорбції інших катіонів дещо поступаються (в межах 51-65%). Для прикладу, на мал.1 наведені ізотерми адсорбції Pb^{2+} на ТРГ та СКН. Крім того, вивчено вплив модифікування на адсорбційні показники активованого вугілля щодо досліджуваних катіонів.



а



б

Рис.1 Ізотерми адсорбції Pb^{2+} на ІПГ (а) та СКН (б).

ТЕРМОДИНАМІЧНИЙ АНАЛІЗ ЛІНІЇ ЛІКВІДУСА В БІНАРНИХ СИСТЕМАХ З СПОЛУКАМИ, ЩО ТОПЛЯТЬСЯ КОНГРУЕНТНО

Гриців В.І.¹, Весельська І.Л.², Гвоздівський Є.Є.¹, Денисюк Р.О.¹

¹Житомирський державний університет імені Івана Франка

²Курненська ЗОШ І-ІІІ ступенів Червоноармійського району

Метою даної роботи є розкрити можливість використання одного із математичних інструментів для термодинамічного аналізу фазових рівноваг в системах, утворених двома хімічними елементами при взаємодії між якими утворюється сполука, що топиться конгруентно.

Математичні методи можна використовувати у навчанні хімії починаючи з того часу як дослідник починає задумуватися над питанням, чому, наприклад, натрію ніхто не вживає, хлором ніхто не дихає, а сполуку між ними вживають усі. Такі роздуми неодмінно наштовхнуть дослідника шукати причину різкої переміни властивостей хімічних елементів при переході від простих речовин до складних сполук. Це не надзвичайні чи захоплюючі („занимательные”) досліді з хімії з набором усіх неймовірних світлових, звукових, оптичних та інших ефектів, але це дуже цікаві досліді з хімії, які ніколи не закінчуються. Такі досліді мають велику навчальну силу, тому що є основою змісту хімічних знань і дають можливість зрозуміти суть хімічних процесів. Якщо на місце Натрію опиниться якийсь інший хімічний елемент, що проявляє металічні властивості, наприклад, Кадмій, а на місці неметалу Телур, то без сумніву, теж утвориться хімічна сполука $CdTe$.

Однією із важливих термодинамічних характеристик хімічної сполуки є ентропія топлення, тому поруч із експериментальними методами її визначення важливо мати методи теоретичного розрахунку. Автори [1] пропонують спосіб визначення ΔS_m з T - x -діаграми стану і використовують для цього формулу:

$$\Delta S_m = -RT_m \left(dT / dN_{AB} \right)_{N_{AB}=1}^{-1} \quad (1)$$

Автори [1] не вказали із якого літературного джерела ця формула взята, а якщо виведена самими авторами, то яка схема цього виведення. Формула такого вигляду до знайомства з роботою [1] нами в літературі не зустрічалася, тобто в цій роботі формула такого вигляду для розрахунку ентропії топлення із лінії ліквідуса нами зустрінуто вперше. Ми цікавилися цим способом визначення ентропії топлення, вивчали інші роботи, але подібна формула не зустрічалася. Тому зроблена спроба цю формулу вивести, щоб переконатися, що вона правильна.

Рівняння ідеальної розчинності Шредера в диференційній формі записується у вигляді:

$$d \ln N / dT = \Delta H_m / RT^2 \quad (2)$$

Для бінарної системи $\ln N_1 = \ln(1 - N_2)$

В розведених розчинах $N_1 \ll N_2$ (індекс 2 відноситься до розчинника, 1-до розчиненої речовини), вираз $\ln N_2 = \ln(1 - N_1)$ можна розкласти в ряд:

$$\ln N_2 = \ln(1 - N_1) = -N_1 - N_1^2 / 2 - N_1^3 / 3$$

і обмежитися першим доданком. Тоді $\ln N_2 = \ln(1 - N_1) = -N_1$ з точністю до 1% якщо $N_1 = 0,02$. Із врахуванням того, що $\ln N_2 = \ln(1 - N_1) = -N_1$ формула

$$d \ln N / dT = \Delta H_m / RT^2$$

набуває математичного вигляду

$$dN_2 / dT = -\Delta H_m / RT^2$$

Враховуючи те, що ентропія топлення дорівнює відношенню ентальпії топлення до температури топлення $\Delta S_m = \Delta H_m / T_m$ можна записати $dN_2 / dT = -\Delta S_m / RT$, звідки $\Delta S_m = -RT(dN_2 / dT)$.

Оскільки на діаграмах стану вісь температури відповідає ординаті а вісь складу абсцисі, то останню формулу математично правильніше записати у вигляді:

$$\Delta S_m = -RT(dT / dN_2)^{-1}$$

або в позначеннях [1]:

$$\Delta S_m = -RT_m \left(dT / dN_{AB} \right)_{N_{AB}=1}^{-1}$$

З цієї формули слідує, що $(dT / dN_{AB})_{N_{AB}=1}$ повинно бути одне і теж для обох половинок діаграми стану, тобто в околі температури топлення сполуки лінія ліквідуса повинна бути симетрична. Асиметричність може бути зв'язана з різними причинами.

1. Відмінність лівої і правої віток ліквідуса в околі температури топлення сполуки може бути пов'язана, зокрема, із експериментальною похибкою при побудові $T-x$ – діаграми. Якщо є підстави підозрювати, що це дійсно має місце, то для розрахунків

вибирається середнє із двох значень ΔS_m .

2. Константа дисоціації сполуки в розплаві може мати різні значення в системах А-АВ та АВ-В, що теж істотно впливає на форму обох віток ліквідуса. В даному

випадку вибирається менше значення ΔS_m , яке все-таки може бути завищеним.

3. Різний характер взаємодії між компонентами в доєвтектичних та заєвтектичних сплавах, тощо [2].

Як відмічають автори [1], знайдена таким способом ΔS_m сполуки CdTe лежить між 31,38 і 41,84 Дж/моль·К. Для розрахунків параметра взаємодії авторами

[1] взята величина ΔS_m 31,38 Дж/моль·К. Ця величина вибрана на основі того, що дає добре узгоджену розраховану р-Х-діаграму стану з експериментальною. Треба віддати належне науковій інтуїції авторів [1], що з цього інтервалу вони вибирають нижнє значення, яке досить таки добре узгоджується із відомими на той час експериментальними значеннями 32,63 та 36,61 Дж/моль·К [2]. За нашими розрахунками результати Шарма взагалі не описуються рівнянням (1) а результати Лоренца дають завищені значення ентропії топлення [3].

Таким чином, для розрахунку ентропії топлення з діаграми стану можна рекомендувати рівняння (1). Це рівняння можна також рекомендувати в довідники для розрахунку ентропії топлення сполук, що топляться конгруентно. Знайдено шлях виведення цього рівняння, перевірено правильність його виведення і використано для розрахунку ентальпії топлення хімічної сполуки на основі даних про лінію ліквідуса діаграми стану. Для засвоєння методики використання цього рівняння перевірено його на системах Cd-CdTe та CdTe-Te.

1. Давыдов А.А., Каргушина А.А., Томсон А.С. Фазовое равновесие в системах Cd-Se и Cd-Te. – В кн.: Термодинамические и термохимические константы. – М.: Наука, 1970. – 78-82 с.

2. Гриців В.І., Денисюк Р.О. Хімія напівпровідникових матеріалів. Бібліографія наукових праць. Комп'ютерна версія. – Житомир: Житомирський державний університет, 2008. – 1050 с.

3. Гриців В.І., Рибак Т. М. Фазові рівноваги в системі Cd-Te// Матеріали регіональної науково-практичної конференції «Житомирські хімічні читання-2008». 21 травня-2008 р. –Житомир: Житомир. держ. ун-т. , 2008. С . 20.

ХІМІЧНА ВЗАЄМОДІЯ CdTe ТА Cd_{1-x}Mn_xTe З ІОДВМІСНИМИ ТА ІОДВИДІЛЯЮЧИМИ ТРАВІЛЬНИМИ КОМПОЗИЦІЯМИ

Денисюк Р.О., Томашик В.М.*, Гриців В.І, Чернюк О.С.

Житомирський державний університет імені Івана Франка

* Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України

e-mail: denisuk@zu.edu.ua

Сучасна напівпровідникова техніка невід'ємно пов'язана з попередньою обробкою напівпровідникових матеріалів. Отримання досконалих за атомною структурою, геометричною точністю та заданою шорсткістю напівпровідникових пластин дає можливість виробляти надійні деталі приладів з заданими властивостями, створювати високоякісні поверхні напівпровідникових підкладок. CdTe та тверді розчини Cd_{1-x}Mn_xTe перспективні для виготовлення детекторів рентгенівського та γ-випромінювання, найбільш широко використовуються для робочих елементів приладів, що працюють у ІЧ-області спектру. Попередні дослідження та аналіз складів травільних композицій показали перспективність розробки іодвмісних та іодвиділяючих розчинів для різних етапів хімічної обробки вказаних монокристалів.

Досліджено хімічну взаємодію CdTe та твердих розчинів Cd_{1-x}Mn_xTe з іодвмісними з розчинами систем I₂ – розчинник, де розчинниками були CH₃OH, диметилформамід (ДМФА) та HI. Швидкості травлення досліджуваних напівпровідників в цих системах знаходяться в межах 1,5-16,5 мкм/хв, і в усіх випадках збільшення вмісту іоду в розчиннику призводить до збільшення швидкості розчинення напівпровідників.

Встановлено, що процес полірування в травниках I₂ – розчинник, який відбувається за змішаним механізмом з переважанням дифузійних стадій. Виявлено, що в усіх випадках швидкість розчинення зростає, а якість полірованої поверхні покращується при збільшенні вмісту мангану в складі твердого розчину Cd_{1-x}Mn_xTe. Спостерігається також збільшення діапазону розчинів, які мають поліруючі властивості, із збільшенням вмісту мангану в зразках Cd_{1-x}Mn_xTe.

Швидкості полірування ХДП (ν) CdTe та Cd_{1-x}Mn_xTe в травільних сумішах I₂ – розчинник

Напівпровідник	(8-15)% I ₂ в CH ₃ OH	(9-12) % I ₂ в ДМФА	(3-15) % I ₂ в HI
	ν полірування, (мкм/хв)		
CdTe	1,9-2,3	5,3-7,2	11,3-14,8
Cd _{0,94} Mn _{0,04} Te	2,3-2,7	5,0-6,3	11,0-13,5
Cd _{0,9} Mn _{0,2} Te	2,5-3,0	4,8-5,8	11,8-14,0
Cd _{0,7} Mn _{0,3} Te	2,5-4,0	6,0-6,8	12,5-15,5
Cd _{0,5} Mn _{0,5} Te	2,6-5,0	5,5-6,7	13,3-16,5

Вивчено фізико-хімічну взаємодію CdTe та твердих розчинів Cd_{1-x}Mn_xTe з іодвиділяючими (H₂O₂ – HI – розчинник) травільними композиціями. Як розчинник

використано водні розчини оксалатної ($C_2H_2O_4$), тартратної ($C_4H_4O_6$), лактатної ($C_3H_5O_3$) та цитратної ($C_5H_8O_7$) кислот. Досліджено концентраційні і температурні залежності та залежності швидкості розчинення вказаних напівпровідників від швидкості обертання диску.

Виявлено, що використання більш концентрованого розчину 46 %-ого H_2O_2 зменшує область травильних композицій, придатних для обробки поверхні досліджуваних кристалів (1-5 об. % H_2O_2), а для пергідролу ця область є більшою (2-10 об. %). Встановлено, що для всіх досліджуваних матеріалів максимальна швидкість травлення становить 13-16 мкм/хв в розчинах збагачених іодидною кислотою. Збільшення концентрації H_2O_2 в складі розчинів призводить до пасивації поверхні напівпровідника та погіршення її якості. Встановлено, що швидкість полірування у досліджуваних системах лімітуються дифузійними стадіями процесу.

Склади поліруючих іодидіруючих композицій та швидкості травлення на основі системи H_2O_2 -HI для ХДП монокристалів CdTe та твердих розчинів $Cd_{1-x}Mn_xTe$

Система розчинів	Склади травників, об. %	Швидкість ХДП, мкм/хв
CdTe		
46 %-ний H_2O_2 – HI – $C_2H_2O_4$	(1-2) : (98-99) : (0-7)	9-14
46 %-ний H_2O_2 – HI – $C_4H_6O_6$	(1-2) : (89-99) : (0-10)	13-16
30 %-ний H_2O_2 – HI – $C_4H_6O_6$	(2-6) : (53-98) : (0-45)	4-15
30 %-ний H_2O_2 – HI – $C_3H_6O_3$	(2-6) : (38-98) : (0-60)	4-14
46 %-ний H_2O_2 – HI – $C_6H_8O_7$	(1-2) : (89-99) : (0-10)	10-16
30 %-ний H_2O_2 – HI – $C_6H_8O_7$	(2-6) : (48-98) : (0-50)	4-15
$Cd_{0.96}Mn_{0.04}Te$		
46 %-ний H_2O_2 – HI – $C_2H_2O_4$	(1-2) : (89-99) : (0-10)	5-9
46 %-ний H_2O_2 – HI – $C_4H_6O_6$	(1-2) : (87-99) : (0-12)	4-11
$Cd_{0.8}Mn_{0.2}Te$		
46 %-ний H_2O_2 – HI – $C_4H_6O_6$	(1-2) : (87-99) : (0-12)	6-11
$Cd_{0.7}Mn_{0.3}Te$		
46 %-ний H_2O_2 – HI – $C_2H_2O_4$	(1-2) : (89-99) : (0-10)	4-9
46 %-ний H_2O_2 – HI – $C_4H_6O_6$	(1-2) : (85-99) : (0-14)	3-9
30 %-ний H_2O_2 – HI – $C_4H_6O_6$	(2-6) : (53-98) : (0-45)	4-14
30 %-ний H_2O_2 – HI – $C_3H_6O_3$	(2-6) : (38-98) : (0-60)	4-14
46 %-ний H_2O_2 – HI – $C_6H_8O_7$	(1-2) : (88-99) : (0-10)	4-9
30 %-ний H_2O_2 – HI – $C_6H_8O_7$	(2-6) : (48-98) : (0-50)	5-16
$Cd_{0.57}Mn_{0.43}Te$		
30 %-ний H_2O_2 – HI – $C_4H_6O_6$	(2-6) : (43-98) : (0-55)	2-15
30 %-ний H_2O_2 – HI – $C_3H_6O_3$	(2-6) : (38-98) : (0-60)	4-15
30 %-ний H_2O_2 – HI – $C_6H_8O_7$	(2-6) : (48-98) : (0-50)	4-16
$Cd_{0.5}Mn_{0.5}Te$		
46 %-ний H_2O_2 – HI – $C_2H_2O_4$	(1-2) : (84-99) : (0-15)	6-12
46 %-ний H_2O_2 – HI – $C_4H_6O_6$	(1-2) : (84-99) : (0-15)	5-11
30 %-ний H_2O_2 – HI – $C_4H_6O_6$	(2-7) : (48-98) : (0-50)	4-14

30 %-ний $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{HI} - \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$	(2-6) : (38-98) : (0-60)	4-14
46 %-ний $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{HI} - \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	(1-2) : (84-99) : (0-15)	4-12
30 %-ний $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{HI} - \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	(2-6) : (48-98) : (0-50)	5-14

Підтверджено існування компенсаційної залежності в кінетиці хімічного розчинення CdTe та твердих розчинів $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ вказаними поліруючими травниками, яка описується загальним рівнянням:

$$\ln C_E = (1,433 \pm 0,029) + (0,408 \pm 0,002) E_A.$$

Проведені електрохімічні дослідження процесів саморозчинення досліджуваних напівпровідників у поліруючих травильних композиціях. Процес розчинення відбувається за наступними реакціями:



Збільшення концентрації мангану в складі твердого розчину збільшує потенціал саморозчинення напівпровідника, що може зумовлювати збільшення концентраційних меж поліруючих травників у всіх досліджуваних системах.

Для формування полірованої поверхні з ідеальною площинністю розроблено серію травників для ХМП досліджуваних матеріалів. За рахунок механічної складової швидкість полірування базовим травником при ХМП більша в порівнянні з ХДП приблизно в 5-8 разів для травників системи $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{HI}$ – цитратна кислота та в 7-10 разів для розчинів $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{HI}$ – лактатна кислота. При розведенні базового розчину $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{HI}$ – цитратна кислота швидкості полірування ХМП для CdTe та твердих розчинів $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ зменшувались від 55 до 0,5 мкм/хв, а при розведенні травника $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{HI}$ – лактатна кислота – від 41 до 0,5 мкм/хв. Встановлено, що при збільшенні в'язкості розчинника якість полірованої поверхні $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ покращується в ряду: *лактатна кислота – етиленгліколь – гліцерин*.

За даними мікроструктурного і профілографічного аналізів поверхонь кристалів CdTe і $\text{Cd}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Te}$ після ХМП встановлено, що параметри шорсткості відповідають вимогам для підготовки якісної поверхні напівпровідникових матеріалів і не перевищують 0,05 мкм.

Вперше визначено характер та швидкість фізико-хімічної взаємодії монокристалів твердих розчинів $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ з іодвмісними ($\text{I}_2 - \text{CH}_3\text{OH}$, $\text{I}_2 - \text{ДМФА}$, $\text{I}_2 - \text{HI}$) та іодвиділяючими ($\text{H}_2\text{O}_2 - \text{HI}$ – розчинник) травильними композиціями. Виявлено, що із збільшенням вмісту мангану від 4 до 50 ат. % спостерігається незначне прискорення швидкостей травлення і розширення концентраційних меж розчинів з полірувальними властивостями. На основі електрохімічних досліджень встановлено, що процес травлення твердих розчинів $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ в кислому середовищі відбувається з утворенням іонів Cd^{2+} , Mn^{2+} і обмежується утворенням шару елементарного телуру на поверхні напівпровідника, внаслідок чого спостерігається часткова пасивація поверхні. На основі отриманих експериментальних результатів розроблено серію іодвмісних та іодвиділяючих поліруючих травильних композицій, оптимізовано їх склади і технологічні режими ХДП та ХМП поверхні CdTe і твердих розчинів $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$.

СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ АЕРОСИЛОГЕЛЮ

Концедайло В.О., Кичкирук О.Ю.

Житомирський державний університет імені Івана Франка

В умовах постійного зростання обсягів антропогенного забруднення довкілля актуальною проблемою залишається розробка дешевих, високочутливих, здатних до регенерації і багаторазового використання сорбентів для очищення забрудненої техногенної води.

Хімічне закріплення комплексоутворювачів на поверхні мінеральних адсорбентів, зокрема кремнеземів, дозволяє поєднати переваги неорганічних носіїв (розвинена поверхня, не набухання у водних та органічних розчинах, висока швидкість встановлення адсорбційної рівноваги) зі специфічністю відомих аналітичних реагентів. Важливо при цьому, щоб в результаті ковалентного зв'язку центрів поверхні з функціональними групами реагента зберігались властивості останнього.

Відомо, що використання реакції Манніха для хімічного модифікування поверхні кремнезема дозволяє значно скоротити час синтезу, а також отримати модифіковані сорбенти з достатньою кількістю закріплених функціональних груп органічного реагенту. Імобілізація аналітичного реагенту з використанням реакції Манніха можна провести в одну стадію.

В роботі проводили хімічне модифікування аеросилогелю, одержаного з аеросилу фірми Merck (з площею поверхні $200 \pm 25 \text{ м}^2/\text{г}$) за методикою [1]: 140 г носія вміщували в фарфоровий стакан ємністю 1 л, доливали 850 мл дистильованої води і ретельно перемішували скляною паличкою протягом 20-30 хв. до утворення однорідної суміші. Суміш виливають в кристалізатор і залишали на 30 годин до застигання в гідрогель. Добутий гідрогель розрізали на шматки $10 \times 10 \times 10 \text{ мм}$ і висушували в сушильній шафі при 100°C протягом 10-12 год. Висушений гелі прожарювали муфельній печі при $650 \pm 5^\circ \text{C}$ протягом 6 годин.

Одержаний аеросилогель використовували для покращення його сорбційних властивостей і модифікували за реакцією Манніха органічними реагентами 1-(2-піріділазо)-2-нафтолом (ПАН), 4-(2-піріділазо)резорцином (ПАР), 8-оксихіноліном (8-ох). Ці реагенти раніше використовувались для закріплення на інших носіях [2], оскільки це аналітичні реагенти, що здатні вилучати більшу кількість йонів з розчинів.

Аеросилогель також модифікували реагентом, що містить аміногрупи з водного (І спосіб) та толуольного (ІІ спосіб) розчинів. Закріплення 3-амінопропілтриетоксисилану (АГМ) за першим способом проводили за такою методикою: 10 г аеросилогелю заливали 50 мл 5%-ного розчину АГМ у воді так, щоб повністю просочити і покрити шар порошку, витримували при кімнатній температурі протягом 19 годин. Надлишок рідини видаляли декантацією, сушили при 100°C протягом 2 годин, промивали 20-кратним об'ємом (до об'єму зразка) дистильованої води і знову висушували при 120°C до сталої маси.

Вміст аміногруп на поверхні визначали методом кислотно-основного титрування. Для цього використовували 0,01 н розчин хлоридної кислоти з індикатором метиловим червоним.

Вміст функціональних груп ПАР, ПАН, 8-ох визначали фотометричним методом з використанням фотоколориметру КФК-2 при $\lambda = 490 \text{ нм}; 440 \text{ нм}; 364 \text{ нм}$ відповідно. Результати вимірювань наведено в таблиці.

Таблиця

Вміст прищеплених функціональних груп реагентів на поверхні кремнезему

Реагент	Концентрація реагента на поверхні силікагелю, ммоль/г	
	Взято для синтезу	Визначено
ПАР	0,20	0,05
ПАН	0,50	0,30
8-ох	0,04	0,02
АГМ (I спосіб)	2,00	0,77
АГМ (II спосіб)	2,00	0,88

1. Никитина Ю.С., Петров Р.С.. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии. - М: МГУ. - 1980. - 318с
2. Кичкирук О.Ю., Кусяк Н.В., Янишпольський В.В., Тьортх В.А. Оптимізація процесу іммобілізації 8-оксихіноліну за одностадійною реакцією Манніха // Магістеріум. НаУКМА. Хімічні науки.- 2006.-Т.24.-С. 72-75.

СУЧАСНІ МЕТОДИ ВИЗНАЧЕННЯ ІОНІВ МЕТАЛІВ ПІСЛЯ ЇХ КОНЦЕНТРУВАННЯ ТА РОЗДІЛЕННЯ

Краснощока В.П, Кичкирук О.Ю.

Житомирський державний університет імені Івана Франка

У зв'язку із зростаючим вжитком металів в промисловості, технології і медицині найбільш важким завданням є визначення ультрамаліх кількостей іонів металів при оцінці родовищ і переробці вторинної сировини, при контролі забруднень довкілля, аналізі біологічних та інших об'єктів.

В даний час широко застосовують інструментальні методи визначення іонів металів, зокрема спектрофотометричний, атомно-абсорбційний, рентгенофлуоресцентний, сорбційно-каталітичний, фотометричний.

Незважаючи на високу чутливість сучасних методів пряме визначення металів в реальних зразках ускладнене внаслідок низького вмісту іонів металів в аналізованих об'єктах і впливу заважаючих іонів. Для підвищення надійності визначення іонів металів необхідно проводити попереднє концентрування іонів металів.

Концентрування дозволяє понизити межі виявлення іонів металів, спростити схеми аналізу об'єктів різної природи. Для концентрування іонів металів застосовують методи осадження, екстракційні, сорбційні методи та багато інших.

Сорбційне концентрування зазвичай, виконують після переведення аналізованого зразка в розчин. При цьому необхідно вибрати сорбент, що забезпечує вибіркове вилучення іонів металів, і умови проведення концентрування з врахуванням способу переведення проби в розчин, а також з врахуванням вимог подальшого інструментального визначення.

Метою роботи було ознайомитися з науковими публікаціями в періодичних фахових виданнях, присвяченими методам визначення іонів металів після їх концентрування та розділення на комплексоутворюючих адсорбентах.

Для виконання поставленої мети були вивчені публікації в таких наукових журналах: «Методи та об'єкти хімічного аналізу», «Журнал аналитической химии», «Азербайджанский химический журнал», «Питання хімії та хімічної технології», «Успехи химии».

При цьому узагальнено одержані результати, проведено класифікацію сучасних методів визначення іонів металів, узагальнено відомості по способах концентрування та визначення іонів металів фізично-хімічними методами аналізу.

В результаті проведеної роботи виявилось, що досліджувана тематика є досить актуальною. Сучасна наука не стоїть на місці та пропонує все нові й нові методи визначення іонів металів, проводяться дослідження в різноманітних навчальних та науково-дослідних лабораторіях. Проводиться аналіз об'єктів навколишнього середовища на вміст іонів металів з використанням давно відомих і нових сучасних методів дослідження. У таблиці наведено найбільш поширені методи аналізу іонів металів різної природи.

Метод аналізу	Іони, що визначають
Атомно-абсорбційний	Ag^+
Рентгенофлуоресцентний	Fe^{3+} , Zn^{2+} , Hg^{2+}
Спектрофотометричний	Al^{3+} , Os^{4+} , Os^{6+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Zn^{2+}
Спектроскопічний	Au^+ , Pt^{2+} , Pb^{2+}
Тест-метод	Al^{3+} , Mn^{2+} , V^{6+}
Фотометричний	Cd^{2+} , Mo^{4+}

СОРБЦІЯ ІОНІВ Cu^{2+} З ВОДНИХ СУМІШЕЙ ХІМІЧНО МОДИФІКОВАНИМИ АДСОРБЕНТАМИ

Нечипорук Б.В., Кичкирук О.Ю.

Житомирський державний університет імені Івана Франка

Швидко і надійно визначення малих кількостей іонів металів є важливим при аналізі природних об'єктів, зокрема вод. При цьому актуальним є поєднання інструментальних методів визначення з попереднім концентруванням слідових кількостей досліджуваних іонів. Використання сорбційних методів концентрування тісно пов'язане із застосуванням різноманітних адсорбентів, зокрема з хімічно закріпленими на їхній поверхні аналітичних реагентів. Наприклад, 1-(2-піридилазо)-2-нафтол (ПАН) - аналітичний реагент, що утворює забарвлені комплекси з багатьма іонами металів, широко використовують для якісного і кількісного визначення елементів у водних розчинах.

У роботі вивчено сорбцію іонів купру му(II) з водних сумішей на кремнеземі, хімічно модифікованому ПАН. Дослідження проводились в статичних умовах адсорбції: наважка сорбенту – 0,09 г., об'єм розчину – 15 мл., час сорбції – 4 год. Досліджено вплив 10 кратного надлишку іонів Mn^{2+} і Fe^{2+} на ступінь вилучення іонів Cu^{2+} з водних розчинів. Вміст іонів Cu^{2+} у розчинах становив від $3 \cdot 10^{-6}$ до $6 \cdot 10^{-4}$. Для проведення дослідження наважку модифікованого кремнезему фірми Merck заливали розчином, що містив суміш двох іонів металів і струшували протягом 4 год до встановлення рівноваги. Концентрацію іонів Cu^{2+} у розчинах визначали методом полум'яної атомно-абсорбційної спектрометрії на Specord СП - 115. Ступінь вилучення іонів розраховували за формулою:

$$X = \frac{C_0 - C_{\text{пан}}}{C_0} \cdot 100\%$$

де: C_0 – концентрація іонів у розчині до сорбції, $C_{\text{пан}}$ – концентрація іонів у розчині після процесу сорбції, мг/л.

Вивчення впливу ряду катіонів на сорбцію іонів купру му на силікагелі, хімічно модифікованому ПАН (таблиця), показало, що вилученню Cu^{2+} в більшій мірі заважають іон Fe^{2+} , а в меншій мірі - іони Mn^{2+} . Також було досліджено, що при малих концентраціях іонів Cu^{2+} іони Mn^{2+} і Fe^{2+} не впливають процес сорбції, а при збільшенні концентрації іонів Cu^{2+} у розчині, спостерігається збільшення впливу іонів Mn^{2+} і Fe^{2+} на ступінь вилучення іонів купрум(II).

Ступінь вилучення іонів Cu^{2+} з водних розчинів без та в присутності 10-кратного надлишку сторонніх іонів на силікагелі хімічно модифікованому ПАН (умови сорбції: об'єм розчину 15 мл, наважка сорбенту 0,09 г)

Концентрація іонів Cu^{2+} , мг/л	% сорбції іонів Cu^{2+}		
	без сторонніх іонів	в присутності іонів Mn^{2+}	в присутності іонів Fe^{2+}
0,034	99,9	99,9	99,9
0,085	99,9	99,9	84,1
1,039	89,6	69,19	68,7
4,195	77,9	55,4	47,4
5,828	77,8	29,1	27,8

ГЕОМЕТРИЧНА ФОРМА ЛІКВІДУСА В БІНАРНИХ СИСТЕМАХ З СПОЛУКАМИ, ЩО ПРОЯВЛЯЮТЬ КОНГРУЕНТНИЙ ХАРАКТЕР ТОПЛЕННЯ

Пащенко В.Ю.¹, Гвоздієвський Є.Є.¹, Денисюк Р.О.¹,
Бондар А.А.², Гриців В.І.¹

¹Житомирський державний університет імені Івана Франка

²Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М.Францевича НАН України

Аналітичний опис лінії ліквідуса бінарних систем є актуальною задачею теорії діаграм стану. Діаграма стану в графічній формі відображає характер фазових рівноваг, проте не дозволяє без змін передавати інформацію від одного користувача до іншого як в даний час так і з покоління в покоління. Збереження інформації про характер фазових рівноваг в графічній формі наближене і недостатньо точне. Геометричний образ діаграми стану лише якісно показує характер фазових рівноваг. Для виконання операцій обчислення необхідно мати аналітичні рівняння основних ліній фазових рівноваг.

Мета даної роботи полягає у виявленні геометричної форми лінії ліквідуса в бінарних системах з сполуками, що проявляють конгруентний характер топлення. В роботі приведені результати аналітичної обробки частини лінії ліквідуса системи, утвореної елементом IIIA групи Бором та елементом IVB групи Титаном.

Алгоритм процесу переведення лінії із графічного вигляду в аналітичний складається із декількох кроків.

1. Збір, аналіз, узагальнення та критичний науково-обґрунтований відбір правильних результатів з масиву відомих. На даний час експериментально досліджена досить значна кількість діаграм стану. Тепер стає актуальною задача не

лише дослідження нових діаграм стану, а кваліфікована обробка результатів попередніх досліджень так званий есесмент (від англ. *assessment*). Есесмент, як метод критичного аналізу, дає можливість систематизувати розрізнені експериментальні дані і скласти цілісну картину про явища, що протікають в системі. Використання методів хімічної термодинаміки до фазових рівноваг і розгляд в єдності термодинамічних і “фазових” параметрів допоможе створити цілісну картину про характер фізико-хімічної взаємодії.

2. Візуальний аналіз лінії ліквідуса для виявлення її образу з метою встановити форму кривої ліквідуса (гладка, лінійна, ввігнута, опукла), оцінити швидкість зміни температури із складом та встановити наявність перегинів. Це дає можливість створити уяву про те, яка за характером лінія буде піддаватися аналітичному опису.

3. Переведення графічного образу лінії у цифровий, тобто процес „оцифровування” лінії. Результати оцифровування лінії представляються в табличній формі. Оцифровування лінії бажано виконувати як мінімум двома експериментаторами.

4. Переведення результатів вимірювання представлених в цифровій формі у аналітичну форму.

5. Останнім етапом є перевірка адекватності аналітичного рівняння геометричному образу лінії, метою якої є виявити наскільки точно аналітичне рівняння описує табличні результати, оцінити відхилення розрахованих значень від експериментальних та виявити розбіжності між ними.

Оцифровування лінії проводилося комп'ютерною програмою Grafula, переведення табличної форми в аналітичну програмою Microsoft Excel, а перевірка адекватності аналітичного рівняння - програмою TB Basic.

Для аналізу вибрана частина діаграми стану системи В-Ті, що наводиться в довіднику Масальського [1, с. 392]. В цій системі при вмісті Бору 66,67 ат. утворюється хімічна сполука складу TiB_2 , що топиться конгруентно при 3225 С. Вздовж лінії ліквідуса системи В-Ті в області 66,67-39,50 ат. В температурному інтервалі 3225-2200 С проходить первинна кристалізація сполуки TiB_2 з розплаву.

Температури ліквідуса при різному вмісті в розплаві Бору, наведені в таблиці. Оцифровування лінії виконано двома експериментаторами. Порівняння результатів одержаних різними експериментаторами показує, вони узгоджуються у достатній степені. Ці значення піддавалися аналізу, усувалися неузгодження, одержувалися найбільш достовірні значення температур і складів, що використовувалися для виведення аналітичного рівняння лінії ліквідуса.

Оцифрована лінія не проходить через контрольні точки (39,50; 2200 та 66,67; 3225 та точно), тому для даної системи суть аналізу полягала в наступному. Щоб продемонструвати методичні прийоми при роботі з лінією ліквідуса та відповідальність цієї роботи, опишемо її детально з тією метою, щоб у майбутньому цю роботу алгоритмізувати.

1. Виявилося, що у даному конкретному випадку, результати двох незалежних вимірів співпали у першій контрольній точці. В принципі вони співпали

не випадкова а завдяки тому, що перша контрольна точка (39,50; 2200 точно) була вибрана як початкова точка в процедурі роботи програми Grafula.

2. Друга контрольна точка одночасно є і вершиною купола, тому було цікаво вияснити наскільки узгоджуються результати на куполі з сторони Ті. Виявилось, що у даному випадку результати двох незалежних вимірів добре узгоджуються і на куполі. Проте в даному випадку необхідно прийняти до уваги те, що координати купола є дуже важливими, тому що через них повинна строго проходити лінія, що описується аналітичним рівнянням. Згідно табличних даних такими координатами є 66,67; 3225. Проте у двох незалежних вимірах не вдалося одержати значення абсциси $x=66,67$, що, як виявилось згодом, вказує не на помилку вимірювання, а на недостатню точність графічної інформації, наведеної в [1, с. 392]. Тому виникає питання, які слід використати експериментальні процедури щоб аналітично правильно описати купол.

До геометричного положення купола ставляться наступні вимоги: вершина купола повинна мати координати 66,6667; 3225,0000, що відповідають складу і температурі топлення хімічної сполуки, тоді коли виміряні координати 66,3656; 3225,4545. Звичайно, можна цифру 3225,4545 виправити на 3225,0000 і це буде обгрунтовано неточністю програми Grafula. Проте виправляти 66,3656; на 66,6667 ні в якому випадку не можна, тому що ця відмінність обумовлена деформацією малюнка або помилкою його графічної побудови, тому різницю $66,6667-66,3656=0,3011$ треба розкидати на весь інтервал концентрацій $66,3656-39,0000=27,3656$. Схема процесу, наприклад в точці 2, матиме послідовність: $41,7330-39,0000=2,733$.

$$\frac{0,3011}{27,3656} = \frac{k_2}{2,733} \quad \text{або} \quad k_2 = 2,733 \times \frac{0,3011}{27,3656} = 0,0301 \quad \text{або}$$

$$N_B = 41,7330 + 0,0301 = 41,7631$$

Перевірка правильності розрахунку складу в точці 66,3656 дає результат 66,6667, тобто всі процедури обчислення виконані правильно.

3. Можна рекомендувати температуру записувати у форматі #####.#### а округлення приводити в остаточному варіанті, тому що значення температури в деяких довідниках наводяться в форматі #####.####. Зауважимо також, що це наша „пристрілочна” робота, тому що для виведення рівняння використано вторинні дані [1], що одержані обробкою експериментальних результатів інших авторів. Цілком зрозуміло, що вторинні дані вже зазнали впливу, тому для одержання більш об'єктивної інформації слід використовувати перші результати, одержані авторами експериментально.

Одержані таким чином значення температур ліквідуса в системи В-Ті в області 39,5-66,67 ат.% В наведені в табл.

Таблиця .

Результати оцифровування та аналітичного опису лінії ліквідуса в області 39,0-66,67 ат. % В

	В, ат. % (Graf)	t, C (Graf)	В, ат. % (випр)	N_B	T, K
	1	2	3	4	5
1.	39,0000	2200,0000	39,0000	0,390000	2473,15

2.	41,7330	2341,8182	41,7631	0,417631	2614,9682
3.	42,8495	2407,2727	42,8919	0,428919	2680,4227
4.	44,5242	2502,7273	44,5850	0,445850	2775,8773
5.	45,4314	2554,5455	45,5022	0,455022	2827,6955
6.	46,0594	2595,4545	46,1371	0,461371	2868,6045
7.	46,7572	2630,9091	46,8425	0,468425	2904,0591
8.	48,2226	2707,2727	48,3241	0,483241	2980,4227
9.	48,7809	2734,5455	48,8885	0,488885	3007,6955
10.	49,8276	2786,3636	49,9467	0,499467	3059,5136
11.	50,8743	2843,6364	51,0050	0,510050	3116,7864
12.	52,6188	2917,2727	52,7686	0,527686	3190,4227
13.	53,4562	2952,7273	53,6153	0,536153	3225,8773
14.	54,5029	2993,6364	54,6735	0,546735	3266,7864
15.	55,3403	3023,6364	55,5201	0,555201	3296,7864
16.	56,3172	3056,3636	56,5077	0,565077	3329,5136
17.	57,0848	3080,9091	57,2838	0,572838	3354,0591
18.	58,4106	3119,0909	58,6242	0,586242	3392,2409
19.	59,5969	3149,0909	59,8235	0,598235	3422,2409
20.	60,8529	3173,6364	61,0933	0,610933	3446,7864
21.	61,7601	3190,0000	62,0105	0,620105	3463,1500
22.	62,9464	3206,3636	63,2099	0,632099	3479,5136
23.	64,0629	3217,2727	64,3387	0,643387	3490,4227
24.	65,1096	3222,7273	65,3969	0,653969	3495,8773
25.	66,3656	3225,4545	66,6667	0,666667	3498,1500

Після певних процедур, опис яких опущено, були оптимізовані температури ліквідуса, математична обробка яких програмою Microsoft Excel привела до знаходження аналітичного рівняння:

$$T = -549915,5186 N_B^5 + 1550105,9963 N_B^4 - 1756038,1584 N_B^3 + 985421,7544 N_B^2 - 266725,6640 N_B + 29880,7188$$

При дослідженні цього рівняння виявлено, що перша похідна лінії ліквідуса на куполі $dT/dN = 0$, чого в принципі не повинно бути, тому що ентальпія топлення сполуки не дорівнює нулю, немає плоского купола а є сингулярна точка. Надання лінії ліквідуса об'єктивного аналітичного вигляду це складна задача, яка включає у себе ряд процедур, алгоритм виконання яких в області фізико-хімічного аналізу залишається не розробленим.

Таким чином, використання термодинамічного аналізу до лінії ліквідуса дало можливість виявити недбале відношення експериментаторів до відтворення форми купола, який ніколи не може бути плоским, оскільки при $dT/dN = 0$ ентальпія топлення теж є нульовою величиною. Всі діаграми стану з плоским куполом повинні бути переглянуті. А при побудові купол не повинен малюватися згладженим, тобто побудованим під одну сторону креслярського інструменту лекало; при побудові,

навпаки, слід випучувати купол: на лінії ліквідуса в точці топлення сполуки (вершина купола) повинен спостерігатися не згин а злом. У випадку системи В-Ті купол на тій діаграмі, що наводиться в [1] лінія ліквідуса і купол „відлекалені” тобто проведені з великою неточністю. На діаграмі, системи В-Ті, що наведена в [1] точки з'єднані лінією із тенденцією (характером) напису букви „о”, тоді коли в околі хімічної сполуки TiB_2 лінія ліквідуса повинна проводитися із характером силуету букви „лямбда”.

1. Massalski T.B. Binary alloy phase diagrams. American Society for Metals, Metals Park. -1986. -V. I. -P.1100.

СОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ МОДИФІКОВАНИХ АДСОРБЕНТІВ ЩОДО ІОНІВ Cu^{2+} В ПРИСУТНОСТІ СТОРОННІХ ІОНІВ

Пилипович О.М., Кичкирук О.Ю.

Житомирський державний університет імені Івана Франка

Відомо, що іони купруму(II) є антропогенними забруднювачами і виявляють сильні токсичні властивості. Тому контроль за їх вмістом в питній та природній воді є важливою задачею аналітичної хімії. Низький вміст іонів купруму(II) у воді вимагає попереднього концентрування при визначенні їх різними фізико-хімічними методами. Метод сорбційного концентрування з використанням модифікованих сорбентів є пріоритетним на даний час.

Метою даного дослідження є вивчення процесу вилучення купруму(II) з водних розчинів в присутності сторонніх іонів металів модифікованим кремнеземним адсорбентом.

В роботі вивчали вплив іонів Ni^{2+} та Co^{2+} на ступінь вилучення купруму(II) у статичному режимі адсорбції на силікагелі Merck модифікованому 1-(2-піридилазо)-2-нафтолом (ПАН)

Об'єктом дослідження є силікагель Merck модифікований 1-(2-піридилазо)-2-нафтолом як ефективний адсорбент.

Предметом дослідження є процес сорбції іонів Cu^{2+} в присутності сторонніх металів та визначення рівноважної концентрації атомно-абсорбційним методом аналізу.

Для вивчення сорбційних характеристик використовувались розчини, де концентрація Cu^{2+} становила від 3×10^{-6} до 10^{-4} моль/л, а концентрація сторонніх іонів (Ni^{2+} та Co^{2+}) займала певний діапазон значень аж до стократного надлишку від вмісту Cu^{2+} .

Сорбцію проводили в статичних умовах: наважку сорбента заливали певним об'ємом розчину металу в присутності сторонніх іонів одного з важких металів (Ni^{2+} або Co^{2+}) і струшували протягом 4 годин. Концентрацію іонів Cu^{2+} у розчині визначали атомно-абсорбційним методом на полум'яному атомно-абсорбційному спектрофотометрі С-115-ПК у полум'ї суміші повітря-ацетилен.

Таблиця Ступінь вилучення іонів Cu^{2+} з водних розчинів в присутності 10- та 100-кратного надлишку сторонніх іонів.

Концентрація Cu^{2+} , мг/л	% сорбції Cu^{2+} в присутності Co^{2+} і Ni^{2+}			
	10-кратного надлишку		100-кратного надлишку	
	іонів Co^{2+}	іонів Ni^{2+}	іонів Co^{2+}	іонів Ni^{2+}
6,4	5,6	5,0	6,0	9,7
1,92	33,3	35,5	12,9	33,7
0,64	97,0	93,7	97,1	87,0
0,19	99,0	99,1	98,0	99,3

З результатів аналізу, наведених у таблиці, видно що при визначенні 6,4 – 1,92 мг Cu^{2+} на ступінь вилучення впливає 100-кратний надлишок іонів Co^{2+} , а при визначенні 0,64 мг Cu^{2+} значніший вплив на ступінь сорбції викликаний надлишком іонів Ni^{2+} .

АНАЛІТИЧНИЙ ОПИС ЛІНІЙ ФАЗОВИХ РІВНОВАГ В СИСТЕМІ $\text{Ti} - \text{Mo}$

Потажевська О.А.¹, Наумчук В.М.², Бондар А.А.¹, Гриців В.І.²

¹Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М.Францевича НАН України

²Житомирський державний університет імені Івана Франка

Тверді розчини на основі $\beta - \text{Ti}$ та Mo використовуються як матеріали для атомної енергетики, тому не пропадає науковий інтерес до дослідження їхніх властивостей. В даній роботі проаналізовану зміну мольного об'єму сплавів системи

$\beta - \text{Ti} - \text{Mo}$ в залежності від складу з метою використання одержаної інформації для прогнозу технологічних умов одержання матеріалів з контрольованими властивостями і термодинамічного аналізу діаграми стану. Параметр кристалічної

гратки твердого розчину $\beta - \text{Ti}$ в залежності від вмісту Молибдену за даними [1, с. 460] наведено нижче (табл. 1):

Таблиця 1.

Параметр кристалічної гратки а твердих розчинів системи $\beta - \text{Ti} - \text{Mo}$ за даними [1, с. 460]

a, нм	0,33065	0,3256	0,3238	0,3196	0,3163	0,3149	0,3147
Mo, ат. %	0	10	20	40	60	80	100

Звертає на себе увагу різний характер зміни параметру гратки у розчинах збагачених Титаном і розчинах, збагачених Молибденом. Так, при введенні 10 ат. % Mo в $\beta - \text{Ti}$ параметр гратки змінюється на $0,33065 - 0,32560 = 0,00505$ нм; тоді коли при

введенні 20 ат.% β -Ti в Mo параметр ґратки змінюється всього на $0,3149 - 0,3147 = 0,0002$ нм. Таку різку відмінність не можна пояснити лише на основі різного розміру атомів [2, с. 285]. Різниця в розмірах атомів складає $0,146 - 0,139 = 0,007$ нм, тоді коли різниця в параметрах кристалічної ґратки $0,33065 - 0,3147 = 0,01595$ нм, тобто відрізняється більше ніж у 2 рази. Слід зауважити, що есесмент про зміну параметра ґратки у твердих розчинах β -Ti-Mo виконано недостатньо, зокрема по наступних пунктах:

1. Не проаналізована наукова інформація про діаграму стану та характер твердих розчинів, що наведена в довідниках Хансена, Елліота, Шанка, Масальського, Лякишева та ASM.

2. Не зроблено літературного пошуку і в пошукових системах Інтернету та в Реферативних журналах „Химия” та Chemical Abstracts.

3. Не досліджено стану вивчення цієї проблеми в науковій монографічній літературі та періодичній науковій пресі.

4. Не проведено консультації з ученими, які признані світовою наукою ведучими дослідниками в цій галузі.

Мольний об'єм розраховувався з використанням програми, написаної мовою TB Basic, яка мала вигляд:

```
cls'Ti-Mo
OPEN "o",1,"1.doc"
Na=6.02296*10^23
DATA 0,0.33064, 0.1,0.3256, 0.2,0.3238, 0.4,0.3196
FOR I% = 1 to 7
READ X,Y
Vm=y^3*Na/2/10^21
PRINT USING "#####.#####"; X,Y,Vm
NEXT I%
END
```

Розрахунки, одержані за цією програмою представлені в табл. 2.

Таблиця 2.

Мольний об'єм твердих розчинів системи Ti-Mo, розрахований на основі значень параметра кристалічної ґратки за даними [1996Lya3, с. 460].

N_2	a , нм	M	$V_{\text{зат}}$, см ³
0,00	0,33065	47,8670	10,88643
0,10	0,32560	52,6743	10,39521
0,20	0,32380	57,4816	10,22376
0,40	0,31960	67,0962	9,83106
0,60	0,31630	76,7108	9,52966
0,80	0,31490	86,3254	9,40368
1,00	0,31470	95,9400	9,38578

Вияснимо з якою точністю (скільки знаків після коми) можна розраховувати мольний об'єм, а для цього порахуємо мольні об'єми Титану при значеннях параметра ґратки $a=0,33065$ та $a=0,33064$. При $a=0,33065$ $V_{\text{заг}}=10,88643 \text{ см}^3$; при $a=0,33064$ $V_{\text{заг}}=10,88544 \text{ см}^3$. Отже 5 знаків після коми у виразі для мольного об'єму достатньо для того, щоб результат не округлювався при розрахунках.

На основі електронної періодичної системи Mendeleev.2.2.exe мольні об'єми чистих компонентів [3]:

$$V_{\text{Ti}} = \frac{M_{\text{Ti}}}{\rho} = 47,867 : 4,51 = 10,6135 \text{ см}^3$$

Титану

$$V_{\text{Mo}} = \frac{M}{\rho} = 95,94 : 10,2 = 9,4059 \text{ см}^3$$

Молибдену

Слід відмітити, що при розрахунках з густиною краще працювати ніж із мольним об'ємом, тому що в даному випадку густина змінюється значно сильніше ніж мольний об'єм. Згідно номенклатури IUPAC будемо розрізняти 2 значення густини:

ρ - густина (маса, ділена на об'єм; переважно для твердих тіл), рентгенографічна густина;

d - відносна густина (відношення густини даної речовини до густини речовини, взятої за еталон, переважно для густини рідин, визначена пікнометричним методом), пікнометрична густина. Який метод закладений у визначення густини, що наводиться в [3] нам встановити не вдалося.

Одержані двома способами значення мольних об'ємів наведені в табл. 3.

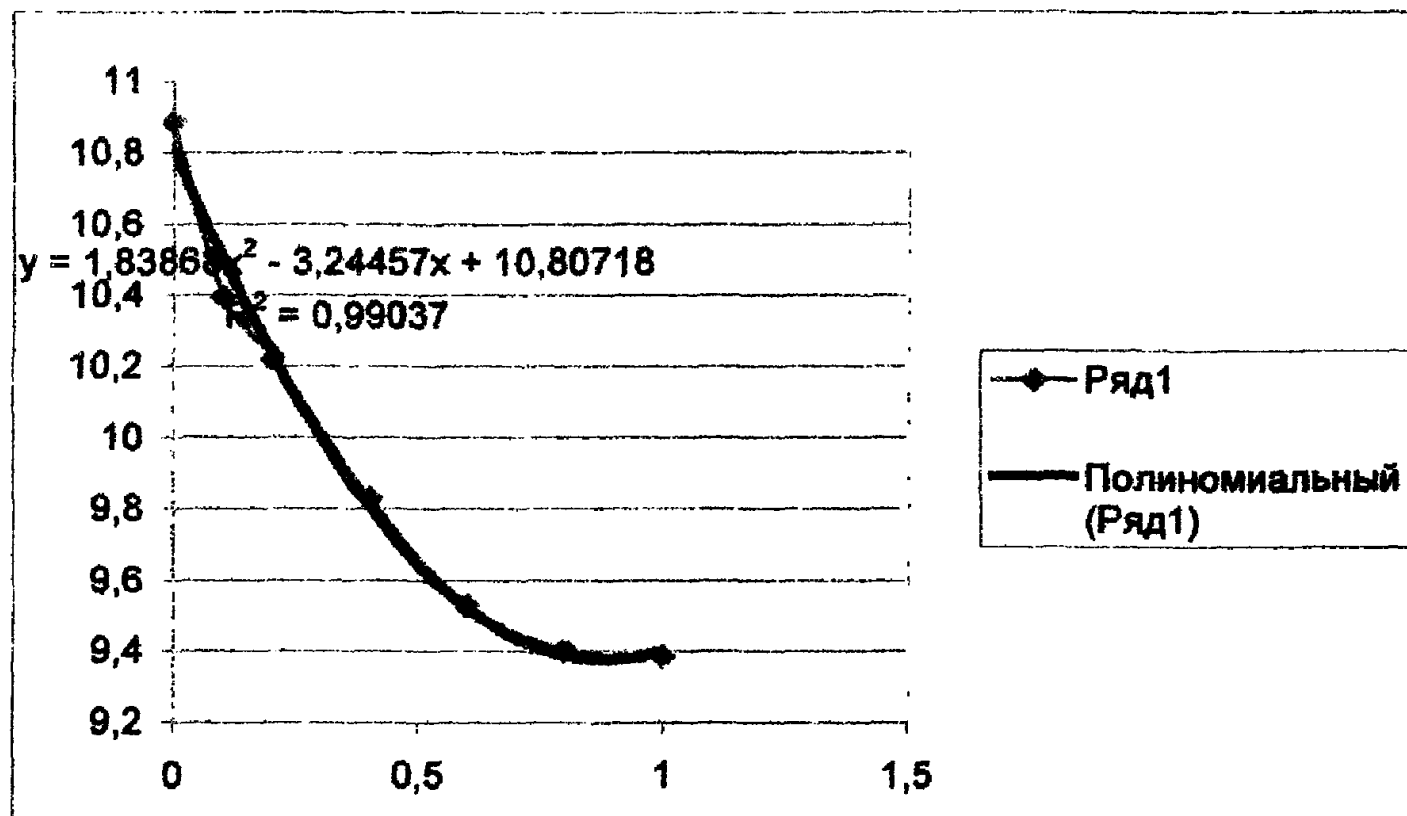
Таблиця 3.

Порівняння мольних об'ємів чистих компонентів (Ti і Mo), розрахованих на основі значень параметра кристалічної ґратки та густини.

	M	a, нМ	Літ.	Густина	Літ	$V_{\text{заг}}, \text{см}^3$	$V_{\text{заг}}, \text{см}^3$
1	2	3	4	5	6	рентгеногр.	[3]
Ti	47,8670	0,33065	[1, с. 460]	4,51	[3]	10,88643	10,6135
Mo	95,9400	0,31470	[1, с. 460]	10,2	[3]	9,38578	9,4059

Порівняння значень мольного об'єму, визначеного із вимірювань параметра ґратки [1, с. 460] із значеннями мольного об'єму, одержаного із вимірювань густини [3] показує, що між ними існує значне відхилення. Причини існування цього відхилення стануть предметом окремого дослідження.

Для знаходження рівняння залежності мольного об'єму від складу розчину використано програму Microsoft Excel (мал).



Мал. Залежність мольного об'єму розчинів системи Ti-Mo від складу.

В результаті використання програми Microsoft Excel одержано рівняння:

$$V_{\text{заг}} = 1,839N_2^2 - 3,245N_2 + 10,807 \quad (1)$$

$$R^2 = 0,990$$

або більш точніше як цього вимагає вимога щоб результат не округлювався при обчисленні:

$$V_{\text{заг}} = 1,83868N_2^2 - 3,24457N_2 + 10,80718 \quad (2)$$

$$R^2 = 0,99037$$

Аналіз малюнка показує наступне:

1. Точка $N_2 = 0,1$ із значенням параметра ґратки $a = 0,3256$ нм та $V_{\text{заг}}, \text{см}^3 = 10,3952$ за даними [1, с. 460] значно занижена.

2. Поліном другого степеня дуже гарно що точку „підганяє” під експериментальну тенденцію, проте в той же час не проходить через контрольні точки, через які він повинен проходити строго.

N_2	$a, \text{нм}$	M	$V_{\text{заг}}, \text{см}^3, \text{експ}$	$V_{\text{заг}}, \text{см}^3, (2)$	$\Delta V = V_{\text{заг.експ}} - V_{\text{розрах}} (2)$
0,00	0,33065	47,8670	10,88643	10,80718	0,07925
1,00	0,31470	95,9400	9,38578	9,40129	-0,01551

3. Поліном (2) має точку мінімуму, місце знаходження якої можна встановити на основі першої похідної:

$$dV_{\text{заг}} / dN_2 = (1,83868N_2^2 - 3,24457N_2 + 10,80718)' = 2 \times 1,83868N_2 - 3,24457 = 0$$

(3)

Звідки

$$N_2 = \frac{3,24457}{2 \times 1,83868} = \frac{3,24457}{3,67736} = 0,8823$$

Тобто мінімум полінома знаходиться при $N_2 = 0,8823$ тобто в тій області, що нас цікавить, а це означає що поліном, записаний у такому виді як рівняння (2) в принципі не може служити для опису даної задачі. Ми не знаємо як далі цю задачу розв'язати. Але той факт, що поліном (2) дуже добре справляється з підтягування значення в дефектній точці $N_2 = 0,1$ вселяє надію, що поліноми можна використати для аналізу відхилення властивостей твердих реальних розчинів від ідеальних розчинів.

Для системи твердих розчинів $\beta - \text{Ti} - \text{Mo}$ параметр кристалічної ґратки, густина та мольний об'єм проявляють від'ємне відхилення від універсального закону адитивності, окремим випадком якого стосовно параметра кристалічної ґратки є закон Вегарда.

Список використаної літератури.

1. Лякишев Н.П., Банных О.А., Рохлин Л.Л. и др. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник в 3 Т. Под общей ред. Лякишева Н.П. -М.: Машиностроение, -2001. -Т. 3. Кн. 1. -872 с.
2. Бокий Г.Б. Кристаллохимия. Изд. 3-е, перераб. и доп. -М.: Наука, -1971. -400 с.
3. Periodic table of the element. Mendeleev.2.2.exe, 1,88 Mb. <http://shdo.net/>

ДОСЛІДЖЕННЯ АДСОРБЦІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ МОДИФІКОВАНИХ ПРИРОДНИХ МІНЕРАЛІВ ЩОДО КАТІОНІВ Cu^{2+}

Саган О.В., Кусяк Н.В.

Житомирський державний університет імені Івана Франка

Природні мінерали характеризуються добрими адсорбційними властивостями щодо органічних та неорганічних речовин, зокрема, катіонів важких металів. Покращити показники адсорбції можна модифікуванням поверхні. Серед модифікаторів, що суттєво підвищують адсорбційну ємність за рахунок введених аміногруп, відомий 3-амінопропілтриетоксисилан (АГМ-9).

В роботі в якості адсорбентів катіонів Cu^{2+} використовували сапоніт (сапонітова глина, $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$), клиноптилоліт ($\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_{12}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) та шунгіт. Модифікування здійснювали 5%-ним розчином 3-амінопропілтриетоксисилану в

розрахунку 4,4 г модифікатора на 20 г сорбенту. Одержані матеріали промивали 20-ти кратним об'ємом дистильованої води та висушували при температурі 100°C. Для дослідження адсорбційних властивостей мінералів використовували стандартні водні розчини Cu^{2+} з концентраціями: 10^{-5} , $3 \cdot 10^{-5}$ та 10^{-4} моль/л (рН = 8,01). Кислотність розчинів контролювали скляним електродом (іономір рН-340). Наважка адсорбенту становила 0,09 г, об'єм розчину - 15 мл. Вилучення катіонів проводили у статичному режимі адсорбції, періодично струшуючи суспензію протягом 5 год. Концентрацію катіонів металів в розчині визначали методом атомно-абсорбційної спектроскопії (С-115-ПК).

Встановлено, що модифікування досліджених природних мінералів розчином 3-амінопропілтриетоксиланом значно покращує адсорбційні властивості сапоніту та шунгіту стосовно Cu^{2+} . Це обумовлено введенням аміногруп у природний мінерал в процесі модифікації (аміногрупи здатні зв'язувати катіони металів). Проте модифікування клиноптилоліту бажаних результатів не показало - ступінь вилучення катіонів Cu^{2+} зменшився. Встановлено, що немодифіковані природні мінерали за адсорбційною здатністю щодо Cu^{2+} розміщуються в ряд: сапоніт > клиноптилоліт > шунгіт. Модифікування поверхні підвищує адсорбційні властивості сапоніту та суттєво шунгіту і для адсорбції Cu^{2+} ряд набуває вигляду: аміно-сапоніт > аміно-шунгіт > аміно-клиноптилоліт. Особливість шунгіту, можливо, зумовлена наявністю в його складі фулеренів, які пов'язані з алюмосилікатною матрицею. Крім того, одержані дані щодо впливу модифікування на адсорбційні властивості мінералів щодо інших катіонів важких металів.

Вплив хімічної модифікації мінералів на адсорбцію Cu^{2+} з водних розчинів.

С (Cu^{2+}), моль/л	Ступінь вилучення (%)					
	Сапоніт		Шунгіт		Клиноптилоліт	
	Сапоніт	Аміно-сапоніт	Шунгіт	Аміно-шунгіт	Клиноптилоліт	Аміно-клиноптилоліт
10^{-5}	80,95%	81,74%	80,28%	88,81%	78,34%	44,5 %
3×10^{-5}	85,53%	87,99%	64,02%	72,33%	72,12%	13,3%
10^{-4}	77,36%	86,39%	14,13%	66,04%	37,5%	7,74%
Ступінь вил. (%), середнє	81,28 %	85,37%	52,81%	75,73%	62,65%	21,85%

ДОСЛІДЖЕННЯ АДСОРБЦІЇ ЙОНІВ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ НАНОКОМПОЗИТОМ КРЕМНЕЗЕМ-ПОЛІАНІЛІН

Степанчук В.М.

Житомирський базовий фармацевтичний коледж ім. Г.С. Протасевича
vstepanchuk23@gmail.com

Важкі метали утворюють групу найнебезпечніших забруднювачів навколишнього середовища. Слід відмітити, що такі токсичні метали як ртуть, арсен, кадмій і свинець мають кумулятивний ефект, тобто їм властиве накопичення в організмах. Результат поступового надходження невеликими дозами може бути таким же, як і при одержанні одноразової великої дози. За чутливістю людини і тварин до цих політантиків важкі метали можна розташувати в такий ряд: $Hg > Cu > Zn > Ni > Pb > Cd$.

У зв'язку з погіршенням екологічного стану довкілля і збільшенням вірогідності забруднення природних ґрунтових вод йонами токсичних металів ($Cd(II)$, $Hg(II)$, $Pb(II)$ тощо) виникає потреба масового контролю вод, харчових продуктів. На жаль, в наш час відсутня достатня кількість експресних та дешевих методів визначення токсичних металів у концентраціях, нижчих за ГДК. Вирішити цю проблему можна шляхом використання селективних адсорбентів для концентрування йонів металів перед їх визначенням.

Кремнеземи, модифіковані комплексоутворюючими функціональними групами продемонстрували свою ефективність для цілей селективного концентрування йонів важких металів з різноманітних природних об'єктів. Проте, у ряді випадків, залишаються невирішеними питання селективності та повноти вилучення металів з розведених розчинів (яка зменшується із зменшенням вмісту екоотоксиканту у воді) ступеню десорбції аналіту у розчин. З метою оптимізації методик концентрування йонів $Fe(III)$, $Cu(II)$ з біологічних рідин, природних і техногенних вод було проведено вивчення сорбційних характеристик кремнезем-поліаніліну.

У роботі використовували стандартні розчини ферум (III) нітрату, купрум (II) сульфату, з яких готували робочі розчини з концентрацією катіонів 10^{-3} моль/л відповідним розведенням; наноккомпозит PAN-Z1165.

Вилучення йонів Cu^{2+} і Fe^{3+} проводили з водних розчинів із вмістом досліджуваного йону металу: 3×10^{-6} моль/л, 1×10^{-5} моль/л; 3×10^{-5} моль/л; 1×10^{-4} моль/л

Для вивчення сорбції наважку адсорбенту масою 0,09 г вміщували у колби Ерленмєєра, заливали 15 мл розчину, що містив певну кількість йонів Cu^{2+} та Fe^{3+} . Вилучення йонів металів проводили у статичному режимі адсорбції, періодично струшуючи суспензію протягом 4 годин при кімнатній температурі.

Потім розчини відділяли від адсорбенту фільтруванням та визначали концентрацію Cu^{2+} і Fe^{3+} атомно-абсорбційним методом на полум'яному атомно-абсорбційному спектрофотометрі С-115-ПК у полум'ї повітря-ацетилен.

Вимірювання проводилося при довжині хвилі 324,7 нм і ширині щілини 1 нм. Вміст йонів визначали за калібрувальним графіком.

Дослідження показало, що при значному вмісті йонів важких металів (0,1 ммоль/л-0,03 ммоль/л) відсоток сорбції порівняно незначний і не перевищує значення 40%.

При невеликих концентраціях йонів Cu^{2+} (0,01 ммоль/л) спостерігається значний ступінь вилучення цих йонів з розчину -73,26%, ступінь вилучення йонів Fe^{3+} при такій концентрації становить дещо менше значення -69,00%.

Результати досліджень свідчать, що при незначному вмісті йонів (0,003 ммоль/л) сорбція відбувається найкраще і для йонів Cu^{2+} становить 100%, а для Fe^{3+} -98,00%.

З отриманих результатів можна зробити висновок, що досліджуваний адсорбент максимальний ступінь вилучення проявив з розчинів, що містять мікрокількості йонів, які перебувають за межами приладного виявлення, що є надзвичайно важливим у аналітичній практиці для виявлення йонів токсичних металів при моніторингові природних об'єктів.

ВЗАЄМОДІЯ МОНОКРИСТАЛІВ CdTe , $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ і $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ З ЙОДОВИДІЛЯЮЧИМИ ТРАВІЛЬНИМИ КОМПОЗИЦІЯМИ НА ОСНОВІ HNO_3 – HI

Томашик* В.М., Серісан М.В., Томашик* З.Ф., Деясюк Р.О.

Житомирський державний університет ім. І.Я. Франка, Житомир, Україна

**Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України, Київ,
Україна*

e-mail: mseritsan@gmail.com

Напівпровідникові матеріали типу $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$, зокрема кадмію телурид та тверді розчини на його основі $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ та $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ широко використовуються для виготовлення фотоприймачів, чутливих в ІЧ-області спектра, детекторів іонізуючого випромінювання, сонячних елементів. Вони також використовуються як антивідбивні покриття, в оптоволоконних модуляторах, оптичних лінзах, виготовленні напівпрозорих дзеркал, як підкладки для епітаксії та в інших напівпровідникових приладах і пристроях. Тверді розчини $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ є основним матеріалом для виготовлення ІЧ-фотоприймачів, включаючи багатоелементні лінійки та матриці. Незважаючи на широке практичне використання вказаних матеріалів існують значні технологічні проблеми, зумовлені складністю технології виробництва, недосконалою обробкою та складними умовами роботи в різних режимах.

В даній роботі вивчено процеси хіміко-динамічного (ХДП) полірування поверхні монокристалів CdTe і твердих розчинів на його основі: $\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te}$, $\text{Cd}_{0,96}\text{Zn}_{0,04}\text{Te}$ і $\text{Cd}_{0,2}\text{Hg}_{0,8}\text{Te}$ йодовиділяючими травниками на основі HNO_3 – HI –

тарtratна кислота. Також досліджено залежність швидкості розчинення даних монокристалів від складу травильного розчину та вивчено закономірності хімічного травлення цих напівпровідникових матеріалів.

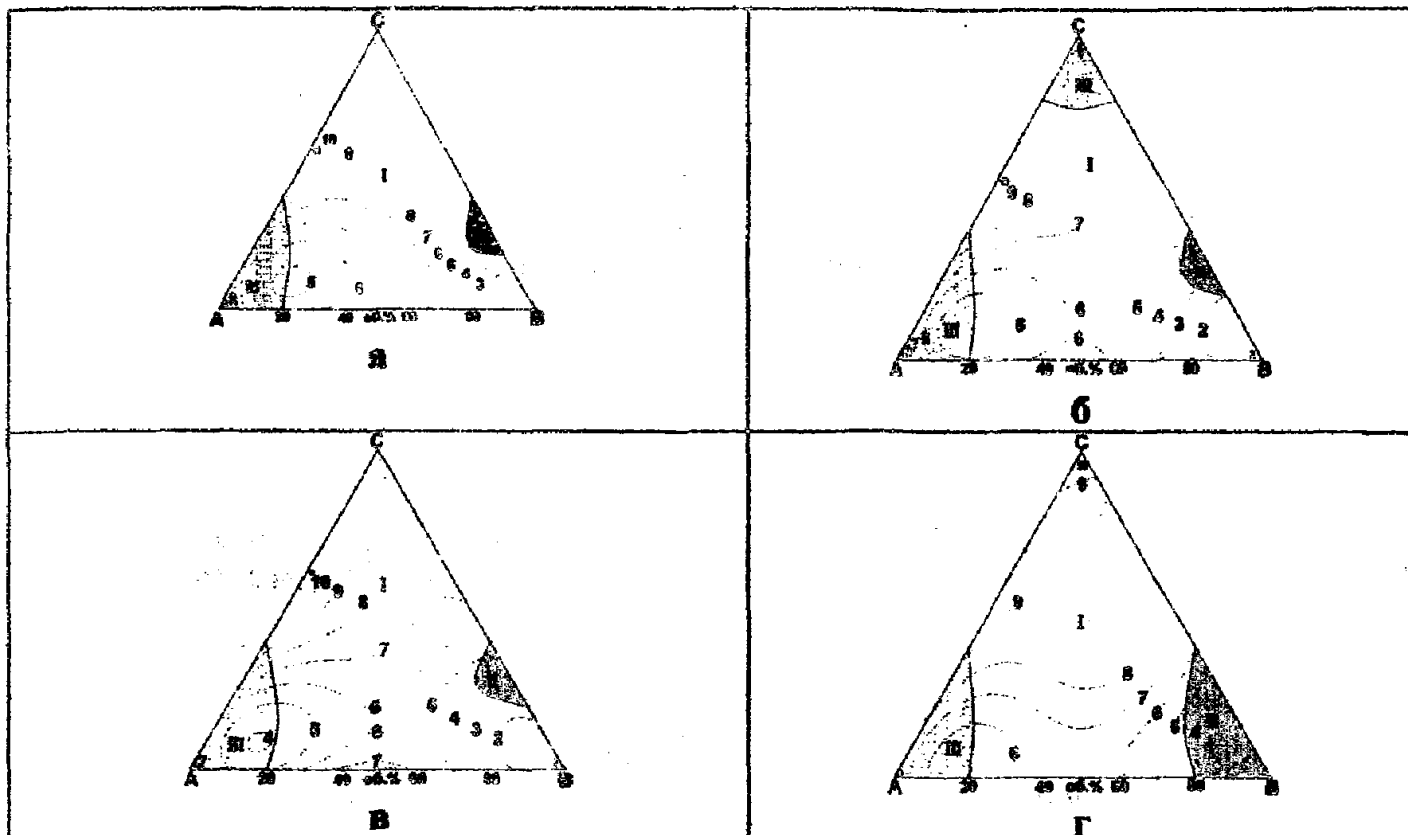
На відміну від інших органічних кислот, тарtratна кислота, яка сприяє комплексоутворенню, значно покращує поліруючі властивості травильних композицій внаслідок пригнічення гідролізу продуктів реакції. Аніони тарtratної кислоти виконують роль лігандів при комплексоутворенні, тому введення її до складу травників широко застосовується при обробці поверхні напівпровідникових монокристалів CdTe і твердих розчинів на їх основі.

Експерименти проводили з використанням методики диску, що обертається, на установці для ХДП при температурі 293 К та швидкості обертання диску $\gamma = 80$ хв⁻¹. Перед початком дослідження травлення з поверхні пластин видаляли порушення при механічній обробці шар товщиною 100-120 мкм універсальним травильним розчином. Під час експерименту швидкість розчинення визначали за зменшенням товщини кристалу до і після травлення за допомогою багатообертового індикатора ІМПІ з точністю $\pm 0,5$ мкм. Процес травлення проводили на протязі 3 хв. Травильні розчини готували з 55 %-ої HI, 70 %-ої HNO₃ і тарtratної кислоти (40 і 27 %-ої). Травильні розчини перед початком травлення витримували протягом двох годин для встановлення хімічної рівноваги. Після проведення травлення зразки промивали спочатку 0,1 М розчином натрій тіосульфату, а потім великою кількістю дистильованої води з наступним просушуванням в потоці повітря.

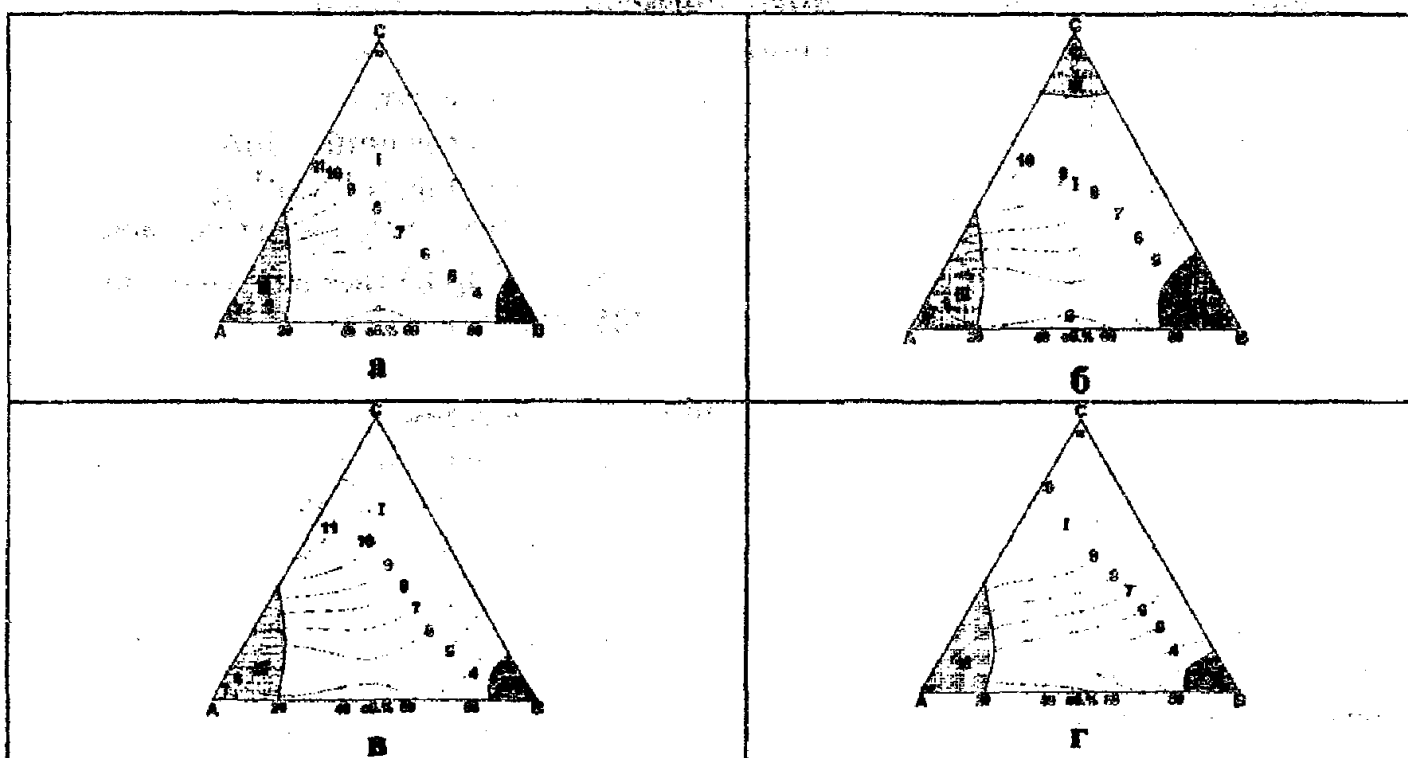
За результатами проведених експериментів за допомогою математичного планування експерименту на симплексі побудовано діаграми “*склад травника – швидкість травлення*” з встановленням меж поліруючих, неpolіруючих розчинів та областей селективного травлення. Досліджуваний інтервал складів розчинів було обмежено трикутником ABC при об’ємному співвідношенні HNO₃ : HI : тарtratна кислота у вершинах A, B, C: A – 6 : 94 : 0; B – 9 : 31 : 60; C – 18 : 82 : 0.

Швидкості polірування цих матеріалів при використанні 40 %-ої тарtratної кислоти становлять: 3,0-11,0 мкм/хв для CdTe і Cd_{0,9}Zn_{0,1}Te; 3,0-10,0 мкм/хв для Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te і Cd_{0,96}Zn_{0,04}Te. Швидкості polірування цих матеріалів при використанні 27 %-ої тарtratної кислоти становлять: 2,0-11,0 мкм/хв для Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te і Cd_{0,9}Zn_{0,1}Te; 3,0-10,0 мкм/хв для Cd_{0,96}Zn_{0,04}Te і 3,0-11,0 мкм/хв для CdTe.

Травильні композиції збагачені HNO₃ формують області селективного травлення з появою на поверхні ямок округлої форми. При збагаченні розчинів тарtratною кислотою на поверхні з’являються плівки сірого кольору.



Мал. 1. Концентраційна залежність швидкостей травлення CdTe (а), $\text{Cd}_{0.2}\text{Hg}_{0.8}\text{Te}$ (б), $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$ (в), $\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{Te}$ (г) в розчині HNO_3 – HI –27 %-на $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ (I – області поліруючих, II – неpolіруючих, III – селективних розчинів).



Мал. 1. Концентраційна залежність швидкостей травлення CdTe (а), $\text{Cd}_{0.2}\text{Hg}_{0.8}\text{Te}$ (б), $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$ (в), $\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{Te}$ (г) в розчині HNO_3 – HI –40 %-на $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ (I – області поліруючих, II – неpolіруючих, III – селективних розчинів).

З одержаних результатів видно, що застосування для травника 27%-ної $C_4H_6O_6$ приводить до розширення меж поліруючих травників для $Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te$, а для напівпровідників $CdTe$, $Cd_{0,9}Zn_{0,1}Te$, $Cd_{0,96}Zn_{0,04}Te$ кращі поліруючі властивості мають розчини збагачені 40 % $C_4H_6O_6$. При цьому якість полірованої поверхні цих напівпровідників в випадку $CdTe$ і $Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te$ висока ($R_z=0,03\leq 0,05$ мкм). Розроблені травники можна рекомендувати для контрольованого видалення шару матеріалу з поверхні і фінішного полірування даних монокристалів.

ХІМІЧНЕ ТРАВЛЕННЯ НЕЛЕГОВАНОГО ТА ЛЕГОВАНОГО СТАНУМОМ $InAs$ РОЗЧИНАМИ СИСТЕМ H_2O_2 - HBr -ЛИМОННА (ВИННА) КИСЛОТА

Шелюк І.О.* , Томашик В.М.** , Томашик З.Ф.** , Денисюк Р.О.*

*Житомирський державний університет імені Івана Франка

**Інститут фізики напівпровідників Ім. В.Є. Лашкарьова

e-mail: vereschak_ira@mail.ru

З метою розробки нових ефективних травильних композицій та методик обробки поверхні матеріалів у відтворюваних гідродинамічних умовах з використанням установки для хіміко-динамічного полірування досліджено взаємодію монокристалів нелегованого і легованого станумом $InAs$ з бромвиділяючими травниками H_2O_2 - HBr -лимонна (винна) кислота. Для дослідження використовували такі монокристалічні зразки: нелегований $InAs$ n -типу орієнтований у напрямку $[100]$, легований оловом $InAs$ $n = 2,6 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$, $\mu = 2,6 \times 10^4 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$, $[111]$. Травильні розчини готували з 40 %-ої HBr , 35%-ого H_2O_2 , 40%-ої лимонної кислоти ($C_6H_8O_7$) та 27%-ої винної кислоти ($C_4H_6O_6$) (всі реактиви марки "хч"). Розчинення проводили при температурі 285-305 К та швидкості обертання диску $\gamma = 28-106 \text{ хв}^{-1}$.

Перед початком травлення всі травильні розчини витримували протягом двох годин. Швидкість розчинення визначали за зменшенням товщини кристалу до і після травлення за допомогою багатообертового індикатора ІМІГП з точністю $\pm 0,5$ мкм. Перед вимірюванням з поверхні пластин видаляли 100-150 мкм порушеного при механічній обробці шару в травильному розчині відповідного складу. Мікроструктуру поверхонь після травлення фотографували за допомогою універсального контрольного мікроскопу ZEISS JENATECH-INSPECTION з відеокамерою при збільшенні від $25\times$ до $1600\times$. Шорсткість полірованої поверхні була виміряна за допомогою приладу DEKTAK 3030 AUTO II.

Концентраційний інтервал досліджених розчинів був обмежений трикутником ABC при об'ємному співвідношенні $H_2O_2 : HBr : OK$ у вершинах А, В, С: А – 2 : 98 : 0; В – 10 : 30 : 60; С – 10 : 90 : 0. За результатами проведених експериментів з використанням математичного планування експерименту на симплексі побудовано

діаграми "склад розчину – швидкість травлення" і встановлено межі поліруючих і селективних травників.

Одержані дані свідчать, що всі діаграми Гіббса (рис. 1,2) подібні між собою, а процес взаємодії нелегованого і легovanого станумом InAs з розчинами вказаних систем характеризується низькими швидкостями травлення. Встановлено, що швидкість ХДП ($V_{\text{хдп}}$) поверхні цих монокристалів в усіх травниках зростає при вмісті 10 об. % H_2O_2 в HBr. В розчинах, збагачених на $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ та $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ травники формують на полірованій поверхні InAs, InAs (Sn) ямки травлення та швидкість розчинення має мінімальні значення. Виявлено, що для InAs область поліруючих розчинів більша в порівнянні з InAs (Sn) і $V_{\text{хдп}}$ змінюється в межах 1,8-9 мкм/хв, для InAs (Sn) становить 2-10 мкм/хв.

Дослідження залежностей швидкості розчинення кристалів від температури та швидкості обертання диску дозволили визначити механізми лімітування процесів хімічного травлення. В поліруючих травниках процес розчинення цих матеріалів лімітується дифузійними стадіями, на що вказують розраховані значення уявної енергії активації ($E_a = 7,89-19,6$ кДж/моль).

Визначено, що процес ХДП монокристалів InAs та InAs (Sn) слід проводити в травниках із вмістом компонентів відповідно (об. %): (2-10) H_2O_2 : (60-98) HBr: (0-30) ОК при температурі 291-293 К при швидкості обертання диску 86 хв^{-1} . Після травлення зразки слід промивати 0,05 М розчином $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, а потім великою кількістю дистильованої води та висушувати в струмені повітря.

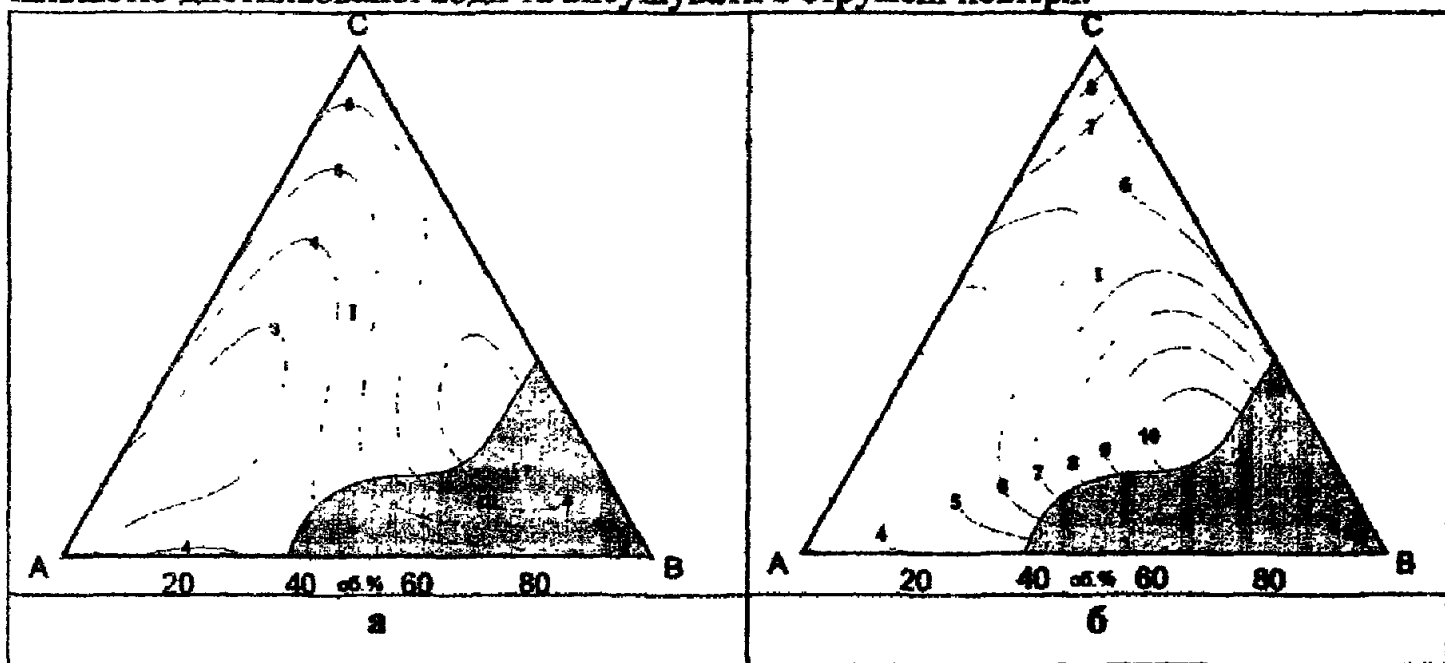


Рис. 1. Поверхня однакових швидкостей травлення (мкм/хв) ($T = 291\text{K}$, $\gamma = 86 \text{ хв}^{-1}$) InAs (а), InAs (Sn) (б) розчинами H_2O_2 -HBr- $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ при об'ємному співвідношенні H_2O_2 : HBr : $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ у вершинах А, В, С відповідно: А – 2 : 98 : 0; В – 10 : 30 : 60; С – 10 : 90 : 0 (I – поліруючі, II – селективні).

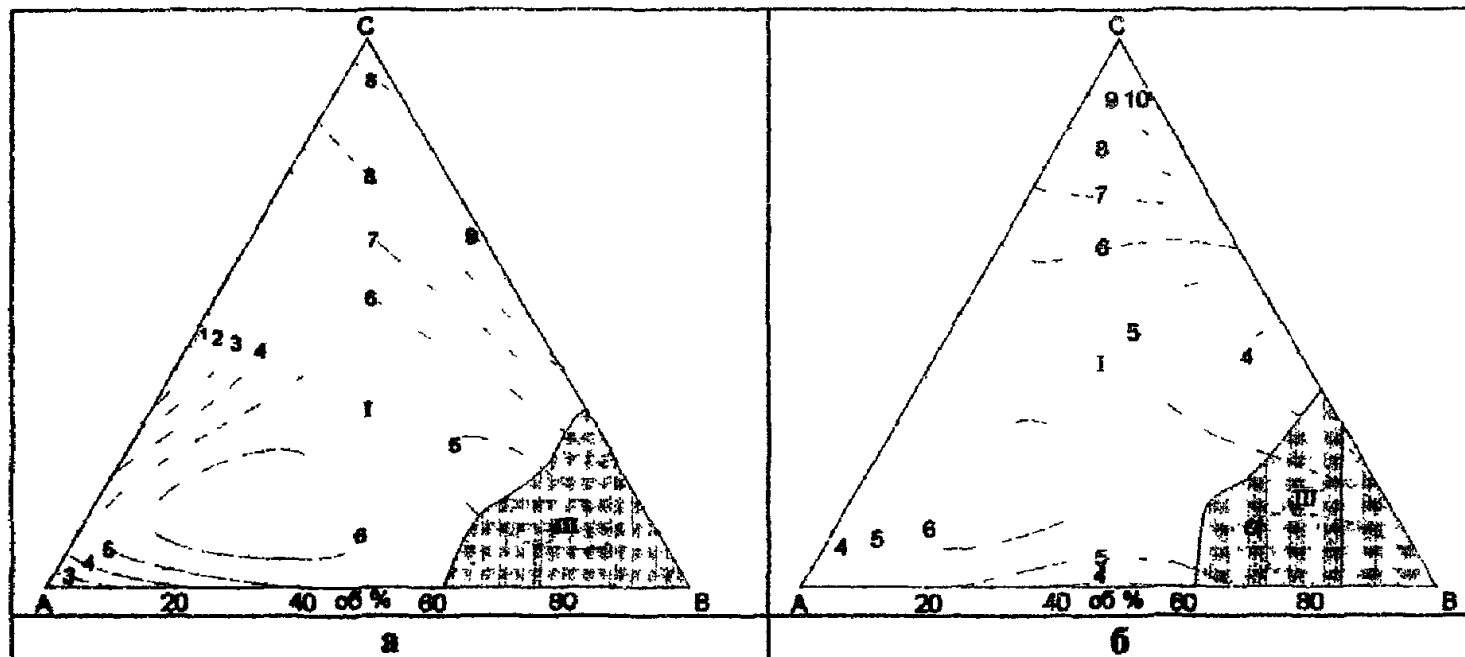


Рис. 2. Поверхня однакових швидкостей травлення (мкм/хв) ($T = 291\text{K}$, $\gamma = 86\text{ хв}^{-1}$) *InAs* (а), *InAs* (Sn) (б) розчинами H_2O_2 – HBr – $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ при об'ємному співвідношенні $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{HBr} : \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ у вершинах А, В, С відповідно: А – 2 : 98 : 0; В – 10 : 30 : 60; С – 10 : 90 : 0 (I – поліруючі, III – селективні).

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ТА АТОМНО-АБСОРБЦІЙНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ІОНІВ Fe^{3+} І Mn^{2+} У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ ПІСЛЯ ЇХ ПОПЕРЕДНЬОГО КОНЦЕНТРУВАННЯ

Яновська О. А., Кичкирук О. Ю.

Житомирський державний університет імені Івана Франка

Зі збільшенням числа природних катаклізмів і техногенного впливу на природні водойми, оцінка стану водних ресурсів стає актуальною. Визначенню іонів Fe^{3+} і Mn^{2+} присвячено багато наукових робіт, оскільки катіони цих металів у великій кількості містяться в об'єктах навколишнього середовища.

В даній роботі вивчали методики оптичних методів визначення іонів Fe^{3+} і Mn^{2+} , які найчастіше і у достатній кількості містяться у природних водоймах нашого регіону.

Для визначення іонів феруму(III) і мангану(II) в природних об'єктах розроблено методики фотометричного аналізу, зокрема роданідний, сульфосаліцилатний методи для визначення вмісту іонів Fe^{3+} та персульфатний метод для визначення місту іонів Mn^{2+} .

Фотометричні вимірювання проводили на фотоколориметрі КФК-2. Вміст іонів Fe^{3+} визначали методом калібрувального графіку роданідним методом при $\lambda=400\text{ нм}$ і сульфосаліцилатним при $\lambda=440\text{ нм}$. Персульфатним методом визначали іони Mn^{2+} при $\lambda=590\text{ нм}$ з використанням методу добавок.

Атомно-абсорбційне визначення Fe^{3+} і Mn^{2+} проводили з використанням атомно-абсорбційного спектрофотометра С-115-ПК при $\lambda=248,3$ нм і $\lambda=279,5$ нм відповідно.

На штучних розчинах перевірено чутливість методик фотометричного та атомно-абсорбційного методів мікрокілностей іонів металів та застосовано для визначення у природних водах з попереднім концентруванням відібраних зразків у 10-40 разів. Як метод концентрування використовували випарювання. Результати досліджень наведено у таблиці.

Таблиця.

Дослідження природної води на вміст іонів Fe^{3+} і Mn^{2+} фотометричним та атомно-абсорбційними методами аналізу.

Зразок	Вміст іонів, 10^{-5} моль/л	
	Fe^{3+} (роданідний метод)	Mn^{2+} (атомно-абсорбційний метод)
Водопровідна вода	0,1126	0,4175
Сніг	0,7548	0,3124
Свердловина (с. Буки)	0,2622	0,4297
Колодязь (с. Буки)	0,2200	0,7108
Колодязь (с. Левків)	0,0838	1,2917

З наведених у таблиці результатів видно, що вміст іонів Mn^{2+} у природних водах більший, порівняно із вмістом іонів Fe^{3+} .

З результатів, отриманих у роботі, можна зробити такі висновки:

1. Вміст Fe^{3+} у природній воді за допомогою сульфосаліцилатного методу визначити не можна у зв'язку з низькою чутливістю методу.
2. Персульфатний метод для визначення Mn^{2+} у природній воді характеризується низькою чутливістю.
3. Найбільш чутливим методом для визначення вмісту Fe^{3+} і Mn^{2+} у водних розчинах є атомно-абсорбційний метод.

II. Органічна хімія, хімія високомолекулярних сполук.

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ТА ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ПОЛІУРЕТАНСЕЧОВИН НА ОСНОВІ МАКРОДІЗОЦІАНАТА, 1,6-ГЕКСАМЕТИЛЕНДІАМІНА ТА ФОЛІЄВОЇ КИСЛОТИ

Андрюшина О. С., Рожнова Р. А., Галатенко Н.А.
Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
e-mail: lenaandrushina@gmail.com

Макромолекулярне конструювання біологічно активних полімерних матеріалів, які здатні пролонговано вивільняти лікарську речовину (ЛР) в заданий термін, є дуже перспективним напрямом хімії високомолекулярних сполук. При одержанні макромолекулярних терапевтичних систем проводять іммобілізацію ЛР на полімерних матрицях синтетичного (полівінілпіролідон, полівініловий спирт, поліакриламід) та природного походження (полісахариди). Але всі вони в тій чи іншій мірі недосконалі. Поліуретанові матриці мають велику перспективу завдяки високій біосумісності та здатності до широкої зміни своїх властивостей в залежності від складу, умов синтезу та модифікації. Участь фолієвої кислоти в синтезі РНК, ДНК та здатність до стимуляції процесів регенерації визначили її використання як біологічно активної речовини для іммобілізації на поліуретановому носії.

Метою нашої роботи був синтез нових поліуретансечовин (ПУС) на основі макродізоціаната, 1,6-гексаметилендіаміна (ГМДА) та фолієвої кислоти (ФК), фізико-хімічні та фізико-механічні дослідження отриманих поліуретансечовин.

Синтез ПУС проводили у дві стадії за різним мольним співвідношенням ГМДА:ФК як 1:1, 3:1, 10:1 відповідно. На першій стадії синтезували макродізоціанат (МДІ) на основі поліоксіпропіленгликолю (ПОПГ) та 2,4;2,6-толуїлендізоціанату (ТДІ 80/20, $\text{NCO}_{\text{мольн.}} = 6,0 \%$). На другій стадії проводили реакцію між вільними ізоціанатними групами МДІ та амійними групами ГМДА в середовищі N,N-диметилацетаміду (ДМАА) (рис. 1). Вміст вільних NCO-груп контролювали методом ІЧ-спектроскопії ($\nu_{\text{NCO}} = 2250 \text{ см}^{-1}$). Окремо готували розчин ФК в ДМАА. За для блокування кислотних груп ФК додавали триетиламін (ТЕА) при мольному співвідношенні ФК/ТЕА = 1/2. Потім розчин ФК вводили до реакційної маси (ДМАА, $T = 60^\circ\text{C}$, $\tau = 1 \text{ год.}$). Хід реакції контролювали методом ІЧ-спектроскопії ($\nu_{\text{NCO}} = 2250 \text{ см}^{-1}$). Розчини полімерів виливали на тефлонові підкладки та сушили за температури $(70 \pm 5)^\circ\text{C}$ до постійної маси. Полімери одержували у вигляді жовтих прозорих плівок.

Характеристичну в'язкість синтезованих полімерів розраховували з використанням віскозиметра Уббелюде за температури $(25 \pm 0,1)^\circ\text{C}$. Показники міцності при розриві (σ , МПа) та відносного подовження (ε , %) синтезованих ПУС визначали на розривній машині FU-1000 при швидкості руху зажиму 70 мм/хв. Дослідження молекулярних характеристик ПУС проводили методом універсальної колібровки на комплекті обладнання для рідинної хроматографії фірми 8800 SLC "Du Pont" США (температура 50°C , тиск в системі 58 бар, елюент – ДМАА).



Рис. 1 Схема синтезу ПУС

Проведені фізико-хімічні та фізико-механічні дослідження показали (табл. 1), що в ряду синтезованих ПУС зі збільшенням вмісту ФК спостерігається зменшення значень характеристичної в'язкості, фізико-механічних показників та молекулярної маси. За результатами ексклюзійної хроматографії синтезовані ПУС характеризувались як індивідуальні полімери без низькомолекулярних продуктів, що свідчить про те, що синтез пройшов без утворення побічних речовин до вичерпання всіх вихідних компонентів. Тобто іммобілізація ФК по вторинному аміну птеридину приводила до обриву макромолекулярних ланцюгів в процесі синтезу. Враховуючи можливе подальше використання синтезованих ПУС як імплантаційних матеріалів оптимальні фізико-механічні властивості має полімер ПУС-4, в якому співвідношення ГМДА: ФК = 10:1.

Табл. 1 Фізико-хімічні та фізико-механічні властивості ПУС з фолієвою кислотою

ПУС	Співвідношення компонентів	$[\eta]$, эл/г	σ , МПа	ε , %	M_w
ПУС-1	ГМДА:ФК=0:1	0,03	0,11	16	68000
ПУС-2	ГМДА:ФК=1:1	0,10	0,18	28	216000
ПУС-3	ГМДА:ФК=3:1	0,28	0,20	568	253000
ПУС-4	ГМДА:ФК=10:1	0,60	2,2	993	338000

ВПЛИВ ПОЛІВІНІЛПІРОЛІДОНУ РІЗНОЇ МОЛЕКУЛЯРНОЇ МАСИ НА СТІЙКІСТЬ КОМПЛЕКСУ ВКЛЮЧЕННЯ КВЕРЦЕТИН/ГІДРОКСИПРОПІЛЦИКЛОДЕКСТРИН

Бабич І.В., Рябов С.В., Керча Ю.Ю.

Відділ модифікації полімерів, Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Харківське шосе, 48, Київ 02160
Email: igorbabych4@gmail.com

Флавоноїди мають широку фармакологічну активність, включаючи антипероксидантну, протизапальну, протиракову і хемопревентивну. Кверцетин - 3,3',4',5'-пентагідроксифлавіон – поліфенольний флавоноїд, який є гідрофобною сполукою, привертає увагу завдяки недавнім дослідженням, які показали його сприятливу фармакологічну дію (антивірусну, протиракову і протиалергічну) [1, 2].

З іншого боку, біодоступність кверцетину і використання в фармацевтичних препаратах обмежена його низькою розчинністю в воді. З літератури відомо [3, 4] що кверцетин утворює комплекси включення з циклодекстринами і піролідонем, в результаті чого покращується розчинність цього флавоноїда у воді.

Ми вивчали розчинність кверцетину в присутності гідроксипропілциклодекстрину (HP- β -CD) і полівінілпіролідону різної молекулярної маси (PVP). Діаграма фазової розчинності, одержана для комплексу кверцетин/HP- β -CD та кверцетин/HP- β -CD/PVP представлена на Рис.1. Показана лінійна залежність між зростанням водної розчинності кверцетину і концентрацією HP- β -CD ($r = 0.997$) і розрахована константа стійкості комплексу. Відповідно до Хігучі і Коннора [5], залежність можна віднести до AL типу, тобто відбувається утворення комплексу першого порядку.

Встановлено, що розчинність кверцетину і константа комплексоутворення збільшується з додаванням полівінілпіролідону.

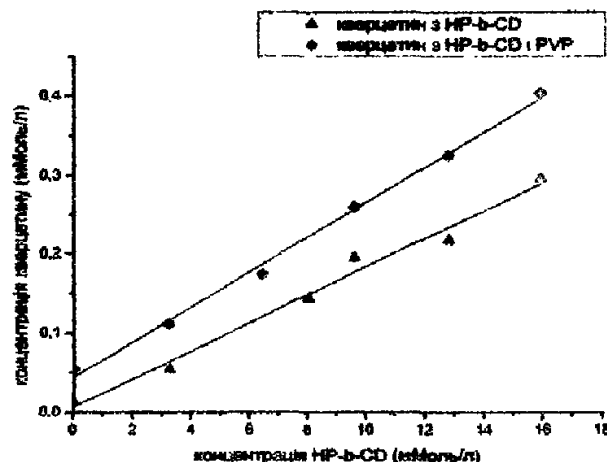


Рис. 1. Діаграма фазової розчинності комплексу кверцетин/циклодекстрин з додаванням і без додавання полівінілпіролідону. Час перемішування 48 годин при температурі 25 °C.

Література:

1. Sanders RA, Rauscher FM, Watkins JB. Effect of quercetin on antioxidant defense in streptozotocin-induced diabetic rats (J). *J Biochem Mol Toxicol*, 2001, 15 (3), p.143-149.

2. Nagasaka YJ, Fijimoto M, Arai H, *et al.* Inhibition of heat-induced phosphorylation of stathmin by the bioflavonoid quercetin *J. Electrophoresis*, 2002, 23 (4), p.670-673.

3. Greice S. Borghetti,¹ Ivana S. Lula, Ruben D. Sinisterra, Valquiria L. Bassani Quercetin/ β -Cyclodextrin Solid Complexes Prepared in Aqueous Solution Followed by Spray-drying or by Physical Mixture AAPS PharmSciTech, Vol. 10, No. 1, March 2009, p. 235-242.

4. Jing Zhu, Zhao-CangYang, Xiao-Mei Chen, Jia-Bei Sun, Culisilan Awuli, Xuan Zhang Preparation and physicochemical characterization of solid dispersion of quercetin and polyvinylpyrrolidone, *Journal of Chinese Pharmaceutical Sciences* 2007 (16), p. 51-56.

5. T. Higuchi, and K. A. Connors, Phase-solubility techniques. *Adv. Anal. Chem. Instr.* 1965, 4, p.117-212.

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ НЕОРГАНІЧНИХ НАПОВНЮВАЧІВ НА ПРОЦЕС АПАТИТОФОРМУВАННЯ НА ПОВЕРХНІ ПОЛІУРЕТАН-ЕПОКСИДНИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ

Горбунова Н.О., Галатенко Н.А., Рожнова Р.А.

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Київ, Україна

E-mail: nadezhgor@rambler.ru

Збільшення кількості хворих на Україні з патологіями кісткової тканини зумовлює необхідність розробки нових біологічно активних композиційних матеріалів, що дозволить одержувати ефективні засоби для усунення кісткових дефектів.

Метою даної роботи є синтез нових функціональних поліуретан-епоксидних (ЕПУ) полімерних матеріалів, структурно-хімічна модифікація кремнійвмісними наповнювачами, дослідження впливу неорганічних наповнювачів на процеси апатитоформування.

ЕПУ основу одержували синтезом поліуретану в середовищі епоксидного олігомеру марки ЕД-20, на основі поліоксіпропіленгліколю, толуїлендіізоціанату 80/20 і 1,4-бутандіола (Merck). Для отвердження основи використовували амінний твердник епоксидної складової Л-20.

Перспективними методами регулювання властивостей композиційних матеріалів є фізико-хімічна модифікація полімерів, яку проводили методом введення в полімерну основу тонкодисперсних неорганічних кремнійвмісних наповнювачів у кількості 0,8% по масі. Як неорганічні наповнювачі використали силікагель, одержаний шляхом кислотного гідролізу і поліконденсації тетраетоксисилану, і аеросил марки А-175. Питома поверхня одержаного силікагелю була визначена BET-методом низькотемпературної десорбції азоту і складає 322 м²/г.

Для вивчення впливу неорганічних наповнювачів на процес апатитоформування, зразки ЕПУ і ЕПУ з наповнювачами 10 x 50 мм поміщали у бюкси з притертими пробками, додавали по 100 мл розчину, що імітує внутрішнє середовище організму (концентрація іонів, близька до концентрації іонів у плазмі крові Na^+ - 142 мМ, K^+ - 5 мМ, Mg^{2+} - 1,5 мМ, Ca^{2+} - 2,5 мМ, Cl^- - 147,8 мМ, HCO_3^- - 4,2 мМ, HPO_4^{2-} - 1,0 мМ, SO_4^{2-} - 0,5 мМ). Зразки інкубували у розчині за температури 37 °С протягом 1 місяця. Після інкубації зразки промили дистильованою водою і висушили при кімнатній температурі.

В ході роботи з'ясували, що активні силанольні групи неорганічних наповнювачів сприяють утворенню активних центрів, приляють формуванню апатитової фази на поверхні зразків (рис 1.).

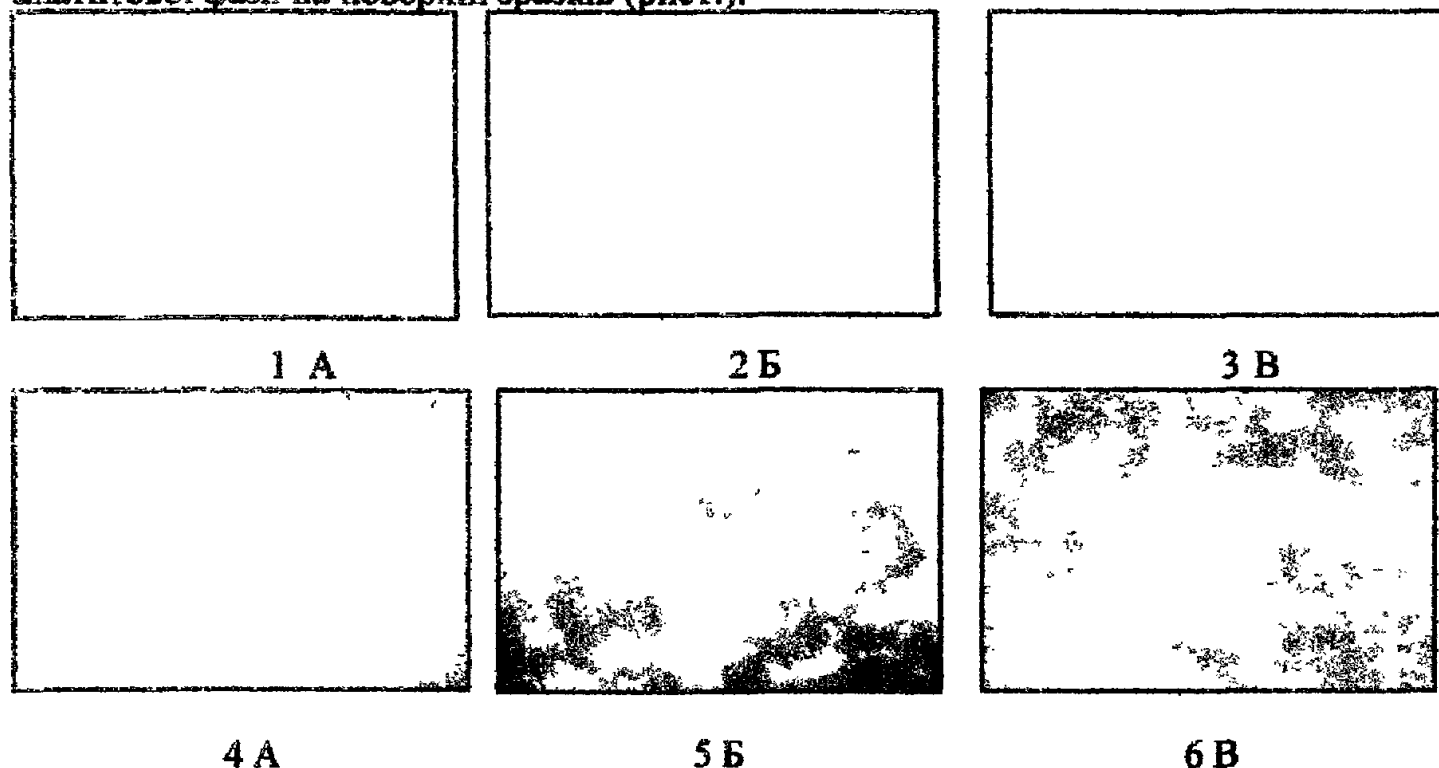


Рис 1. Дослідження апатитоформування на поверхні ЕПУ композиційних матеріалів: 1 – 3 – зразки до інкубації, 4 – 6 – зразки після інкубації у розчині, що імітує внутрішнє середовище організму (А– ЕПУ, Б – ЕПУ + силікагель, В – ЕПУ + аеросил). Мікрофото 200х

Таким чином, введення неорганічних наповнювачів до складу ЕПУ композиційних матеріалів сприяє процесам остеосинтезу, може збільшувати швидкість регенерації кісткової тканини в умовах імплантації.

ПОЛІАКРИЛАТНІ ТА ПОЛІУРЕТАНОВІ КОМПОЗИТИ З МІКРО- ТА НАНОСРІБЛОМ

Гресь О.В.

*Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
02160 Київ, Харківське шосе, 48*

Композиційні матеріали з мікро- та наночастинками срібла були одержані відновленням йонів срібла в реакційноздатних мономерях або полімерах, що містять аміногрупи.

Реакція відновлення проводиться змішуванням (в темряві) солі срібла (аргентум нітрату) з третинним аміном (N,N-диметиламіноетилметакрилатом або триетаноламіном) в мольному співвідношенні 1:1. Реакція проходить на 96% протягом 1 години. Фотополімеризацію наповнених систем проводили при дії лампи Philips TLK 40W105 протягом 1 години (кількість фотоініціатора 2% мас.). Отримували наповнений сріблом композит.

Поліуретанові композити зі сріблом одержували взаємодією форполімера (макродіізоціанату) з триетаноламіном при еквівалентному співвідношенні гідроксильних і ізоціанатних груп. Сорбцію нітрату срібла плівками з аміногрупами проводили з водного розчину в співвідношенні (мольному) аргентум нітрату до аміна 20:1. Контроль концентрації аргентум нітрату в розчині здійснювали методом Фольгарда. Отримували плівки наповнені сріблом, які екстрагували водою для видалення побічних та непрореагованих продуктів реакції.

ІЧ-спектроскопією показано, що при взаємодії солі срібла з відновником утворюється йонна структура, що ідентифікується двома смугами в області 1350-1370 cm^{-1} та 800-820 cm^{-1} , що відповідають групі NO_2 .

Дослідження структури композитів зі сріблом, форм та розмірів частинок срібла проводили методами рентгеноструктурного аналізу та трансмісійною електронною мікроскопією. Поліакрилатні композити містять металонаповнювач у вигляді мікрочастинок срібла (фото 1, середній діаметр 0,5-1 μm), поліуретанові – у вигляді наночастинок срібла (фото 2, середній діаметр 8 nm). Показано, що природа полімерної матриці впливає на розмір частинок срібла в композиті, наявність полярної складноефірної матриці стабілізує ріст наночастинок.

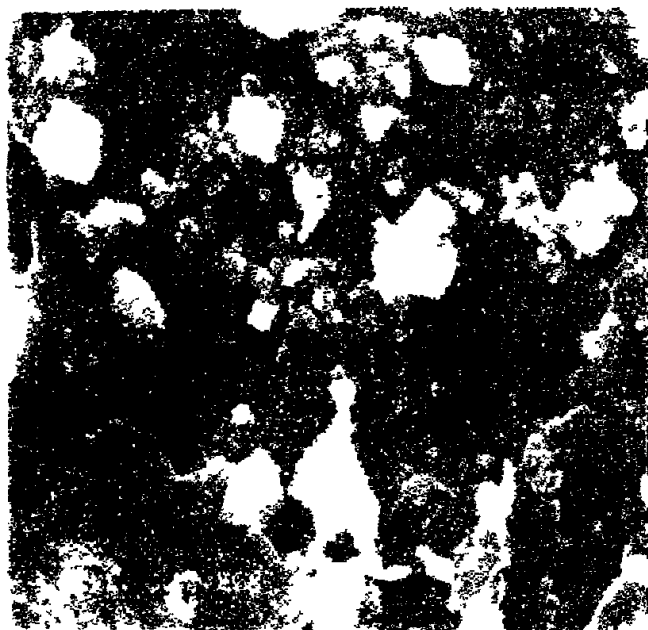


Фото 1

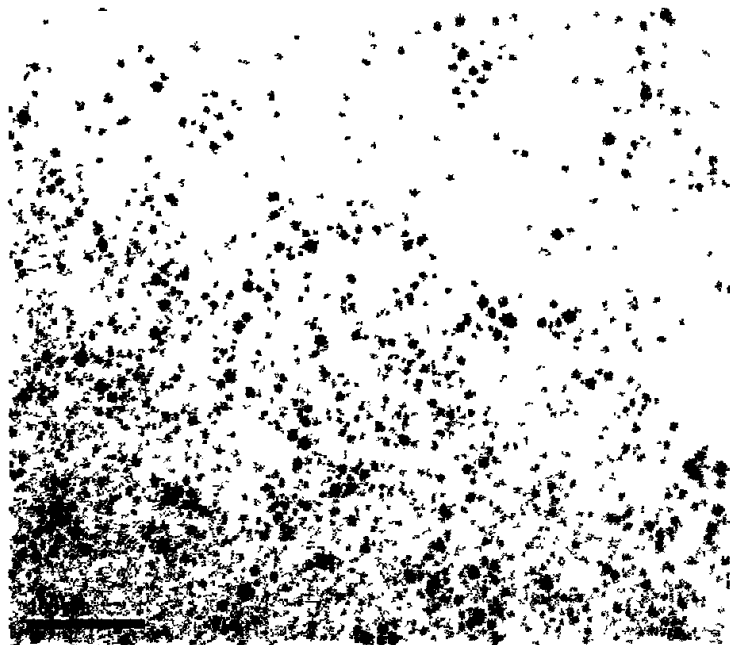


Фото 2

Отримані композити з наночастинками срібла можуть бути перспективними для використання як антибактеріальні матеріали.

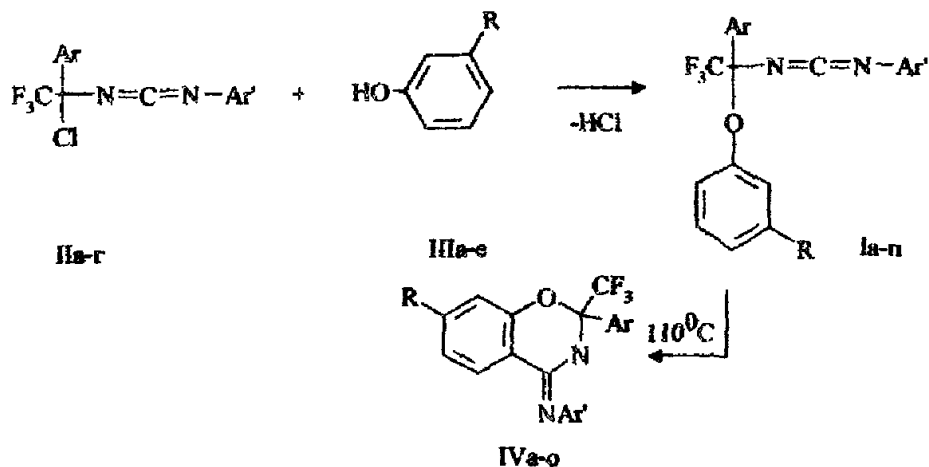
ТЕРМІЧНІ ПЕРЕТВОРЕННЯ 1-(АРОКСИ)АРИЛКАРБОДИМІДІВ

Дорохов В.І., Павлюк Г.В., Федипин Б.М.

*Житомирський національний агроекологічний університет,
м. Житомир, Старий бульвар, 7, E-mail: ecos@ecos.zhitomir.ua*

На відміну від 1-(арокси)алкілізоціанатів з акцепторними CF_3 групами, які отримати не вдається (вони при кімнатній температурі ізомерізуються в N-алкілідено-О-арилуретани), нами при взаємодії 1-хлоралкілкарбодіімідів (IIa-г) з фенолами (IIIa-е) з високими виходами (до 95%) синтезовані N-(1-арил-1-арокси-2,2,2-трифтор)етил-N'-арилкарбодіімід (Ia-п). Вони представляють собою в'язкі маслоподібні речовини, будова яких підтверджена даними ІЧ та ЯМР спектроскопії.

Досліджено, що карбодіімід (Ia-о) термічно лабільні і під час кип'ятіння у толуолі протягом 6 годин піддаються внутрішньомолекулярній циклізації з утворенням похідних 4-ариліміно-3,4-дигідро-2H-бензо[e][1,3]оксазинів (IVa-о). Визначено, що циклізуються виключно карбодіімід (Ia-о), які містять у феноксильному фрагменті електронно-донорні замісники R. Зниження основності ароматичного ядра ($\text{R}=\text{H}$) приводить до того, карбодіімід (Iп) не ізомерізується навіть за температури 180°C .



I, IV, R=CH₃, Ar=C₆H₅, Ar'=4-CH₃C₆H₄(a), Ar=Ar'=4-CH₃C₆H₄(б), R=CH₃O, Ar=Ar'=C₆H₅(в), Ar=C₆H₅, Ar'=4-CH₃C₆H₄(г), Ar=4-CH₃C₆H₄, Ar'=C₆H₅(д), R=C₂H₅O, Ar=C₆H₅, Ar'=4-CH₃C₆H₄(е), Ar=4-CH₃C₆H₄, Ar'=C₆H₅(ж), Ar=Ar'=4-CH₃C₆H₄(з), R=(CH₃)₂CHO, Ar=Ar'=C₆H₅(и), Ar=C₆H₅, Ar'=4-CH₃C₆H₄(к), Ar=Ar'=4-CH₃C₆H₄(л), R=(C₂H₅)₂N, Ar=C₆H₅, Ar'=4-CH₃C₆H₄(м), Ar=4-CH₃C₆H₄, Ar'=C₆H₅(н), Ar=Ar'=4-CH₃C₆H₄(о), R=H; Ar=C₆H₅, Ar'=4-CH₃C₆H₄(п); II, Ar=Ar'=C₆H₅(а), Ar=C₆H₅, Ar'=4-CH₃C₆H₄(б), Ar=4-CH₃C₆H₄, Ar'=C₆H₅(в), Ar=Ar'=4-CH₃C₆H₄(г); III, R=H(а), CH₃(б), CH₃O(в), C₂H₅O(г), (CH₃)₂CHO(д), (C₂H₅)₂N(е)

Знайдений експериментальний факт є першим прикладом внутрішньо-молекулярного некаталітичного ацилювання бензенового ядра карбодіімідною групою.

ФОСФОРІДИ. РЕАКЦІЙНА ЗДАТНІСТЬ, ВЗАЄМОДІЯ З АЦИЛЮЮЧИМИ РЕАГЕНТАМИ, ЯКІ МІСТЯТЬ АКТИВНУ МЕТИЛЕНОВУ ГРУПУ

Камінський О.М., Листван В.В., Листван В.М.

Житомирський державний університет імені Івана Франка

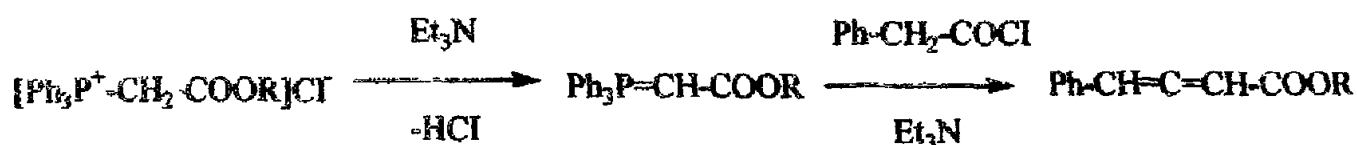
Алкіліденфосфорани або фосфоріліди – це клас фосфорорганічних сполук, що містять подвійний зв'язок P=C, при чому на атомі Фосфору зосереджений позитивний заряд. Фосфоріліди цікаві тим, що вони використовуються для синтезу багатьох класів органічних сполук: естери α-кетокислот або самі кислоти, за реакцією Віттіга добувають різноманітні ненасичені сполуки тощо.

При ацилюванні фосфорілідів різними ацилхлоридами, як правило, реакція проходить з утворенням С-ацильованих продуктів. Хоча, в літературі зустрічалось повідомлення про те, що хлорангідриди, які містять активну метиленову групу (наприклад, фенілацетилхлорид Ph-CH₂-COCl) можуть реагувати з фосфілідом з утворенням похідних кумульованих дієнів.

Ми досліджували взаємодію алкіліденфосфоранів з ацилхлоридами, що містять активну метиленову групу. Використали такі ацилхлориди: 2,4-дихлорофеноксигетаноїл хлорид та фенілацетилхлорид, а також фосфонієві солі, що

містять амідну, бромфенільну та інші групи. Ацилювання проводилось в присутності органічної основи – триетиламіну (Et_3N).

В результаті ми отримали кумульовані дієни та етери аленолів. Загалом, реакція проходить за такою схемою:

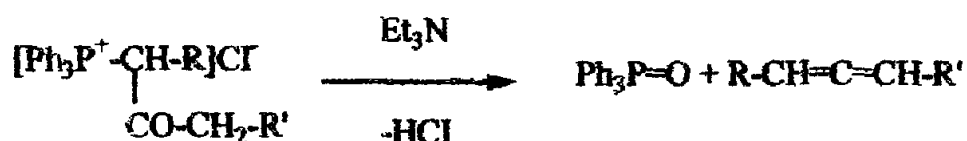


Існує декілька пояснень щодо механізмів проходження даної реакції. Німецький вчений Бестман з співробітниками пояснював механізм реакції утворення аленових сполук шляхом γ -елімінування:

а) спочатку проходить реакція С-ацилювання фосфоріліду:

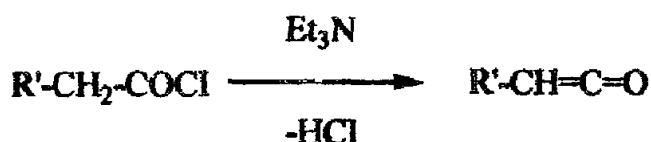


б) далі С-ацильована фосфонієва сіль реагує з органічною основою, в результаті чого зв'язується HCl та відщеплюється трифенілфосфоній оксид ($\text{Ph}_3\text{P}=\text{O}$):



Більш вірогідний однак інший механізм проходження даної реакції:

а) спочатку йде взаємодія ацилхлориду з основою з утворенням кетена:



б) далі кетен реагує з алкіліденфосфораном по типу реакції Вітіга:



Проведені нами дослідження з названими вище фосфонієвими солями та ацилхлоридами ймовірно підтверджують другий шлях проходження реакції (через кетени). Отримані нові аленові кетони та амідні. У випадку реакції з дихлорофеноксиацетилахлоридом продукти реакції є одночасно естерами аленолів.

Література:

Листван В.В., Камінський О.М., Листван В.М. Ацилхлориди з активною метиленовою групою в реакції з алкіліденфосфоранами.// Четверта Всеукраїнська наукова конференція студентів, аспірантів і молодих вчених. Хімічні проблеми сьогодення. Збірка тез доповідей. – Донецьк, 2010. – С.138

РІДКІ КРИСТАЛИ. СИНТЕЗ ХОЛЕСТЕРИЛКАРБОКСИЛАТІВ ЧЕРЕЗ ФОСФОНІЄВІ СОЛІ

Листван В.В., Жмурчук А.В., Листван В.М.

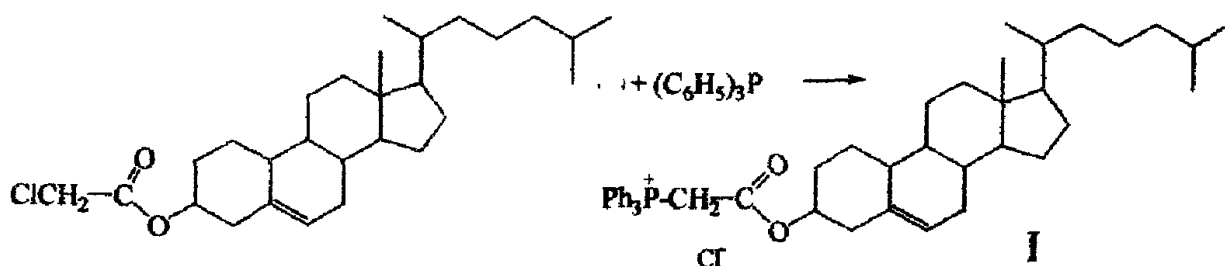
Житомирський державний університет імені Івана Франка

В останні десятиріччя широке застосування в техніці дістала група сполук з певними фізичними властивостями, які називають рідкими кристалами. Речовини цього типу відомі людині вже давно, але активно використовувати їх на практиці почали в останній третині 20-го століття. Передусім вони відомі з широкого розповсюдження у різноманітних індикаторах, дисплеях тощо.

Рідкокристалічні властивості притаманні окремим представникам органічних сполук різних класів (хоча і не всіх). Серед різних типів рідких кристалів (за певними фізичними властивостями) виділяють групу холестеричних рідких кристалів. Це не обов'язково похідні холестеролу, хоча вони й становлять значну частину цієї групи. Зокрема, рідкокристалічні властивості проявляють деякі естери холестеролу і карбонових кислот (холестерилкарбоксилати), серед них теж холестерилові естери ненасичених кислот.

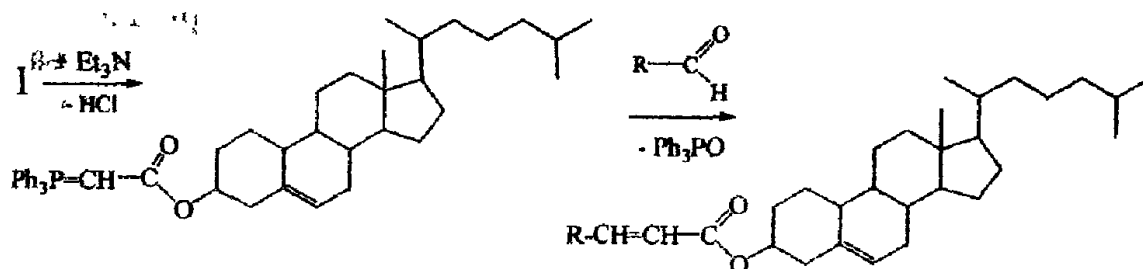
Вже стали комерційними продуктами такі представники рідких кристалів як холестерилові естери коричної, *p*-нітрокоричної, кротонової та деяких інших ненасичених кислот.

Нами розроблений метод синтезу холестерилових естерів ненасичених кислот через фосфонієві солі і відповідні фосфоріліди. Головну вихідну речовину (напівпродукт) у цих синтезах – фосфонієву сіль I отримано взаємодією холестерилового естеру хлороцтової кислоти, який випускається як хімреактив, з трифенілфосфіном.



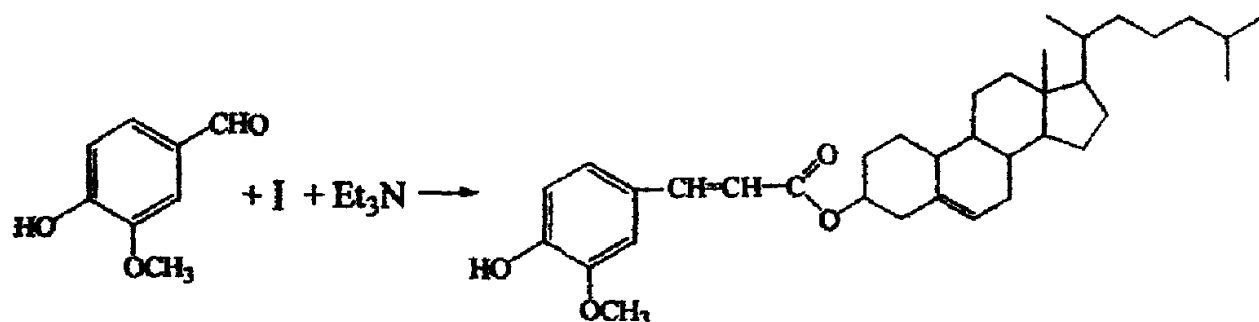
Холестерилвмісна фосфонієва сіль I – це безбарвна кристалічна сполука, нерозчинна у воді, легко розчинна в етанолі, хлороформі та інших полярних органічних розчинниках.

Фосфонієва сіль I виявилась зручним напівпродуктом для отримання численних представників холестерилових естерів α,β -ненасичених кислот. В реакцію брали сіль I, аліфатичний або ароматичний альдегід і триетиламін. Останній як органічна основа достатньої сили при дії на фосфонієву сіль відщеплює від неї HCl і перетворює в холестерилвмісний алкіліденфосфоран.



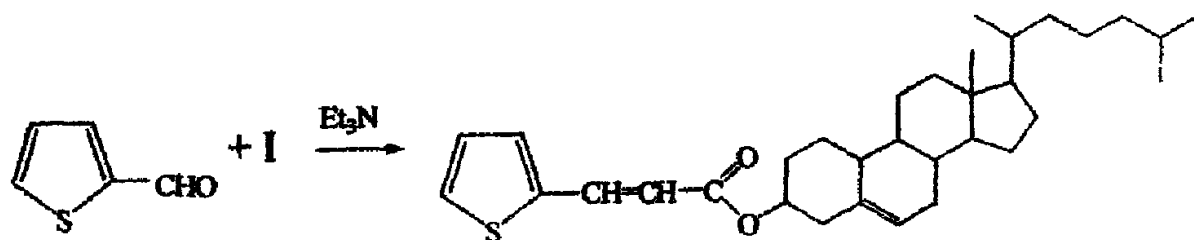
При введенні в реакцію аліфатичних альдегідів продуктами реакції є естери аліфатичних α,β -ненасичених кислот. Так, пентаналь дає холестерилловий естер 2-гептенової кислоти, а з енантового альдегіду (гептаналь) отримано холестерил-2-ноненоат $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}-\text{COOChol}$.

Ароматичні альдегіди легко вступають в реакцію, утворюючи при цьому холестериллові естери коричної чи заміщених коричних кислот. Так, використавши ванілін в реакції з фосфонієвою сіллю (I), отримали холестерилловий естер 3-(4-гідрокси-3-метоксифеніл)пропенової кислоти.



Естери гетероциклічних аналогів коричної кислоти легко можна отримати, використовуючи в реакції гетероциклічні альдегіди, наприклад, 2-тіофенкарбальдегід або фурфураль.

Перевагою цього методу синтезу естерів є те, що він є прямим, без застосування відповідної ненасиченої кислоти (вільна кислота взагалі може бути невідома).



ВЗАЄМОДІЯ ФОСФОНІЄВИХ СОЛЕЙ З БРОМКЕТОНАМИ У ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДІ

Макеева Л.В., Лястван В.М.

Житомирський державний університет імені Івана Франка

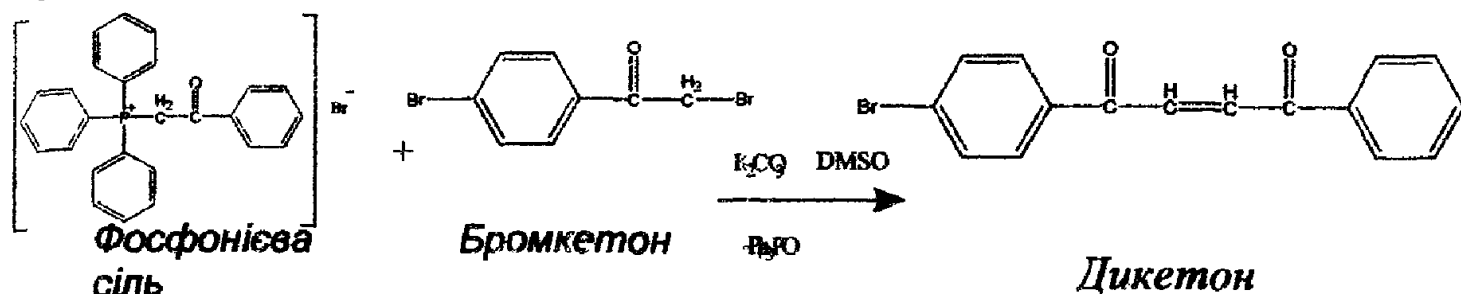
У літературі широко описується взаємодія алкіліденофосфоранів (фосфорілідів) з альдегідами за реакцією Віттіга. Досліджено також можливість використання фосфонієвих солей у присутності основи, замість відповідних фосфорілідів.

У науковій літературі були повідомлення про можливість взаємодії фосфонієвих солей з бромкетонами за реакцією Віттіга, але докладно характер їх

взаємодії не було досліджено. Було зроблено припущення про те, що бромкетони у диметилсульфоксиді окиснюються до альдегідів і вступають у реакцію Віттіга.

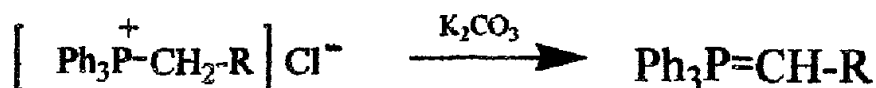
Тому метою нашої роботи було дослідження взаємодії фосфонієвих солей з бромкетонами у диметилсульфоксиді, визначення умов протікання даної реакції, дослідження властивостей продуктів реакцій.

У результаті проведених досліджень було встановлено, що ця реакція проходить при кімнатній температурі і відбувається за такою схемою:



Проміжними стадіями цього процесу є:

а) взаємодія фосфонієвої солі з основою з утворенням алкіліденфосфоран



б) окиснення бромкетону диметилсульфоксидом до відповідного альдегіду:



в) взаємодія між алкіліденфосфораном і альдегідом з утворенням дикетонів (наведена вище)

КОНДЕНСАЦІЯ ЦИКЛІЧНИХ КЕТОНІВ З АЛЬДЕГІДАМИ

Мелешенко Н. Ю., Листван В. В.

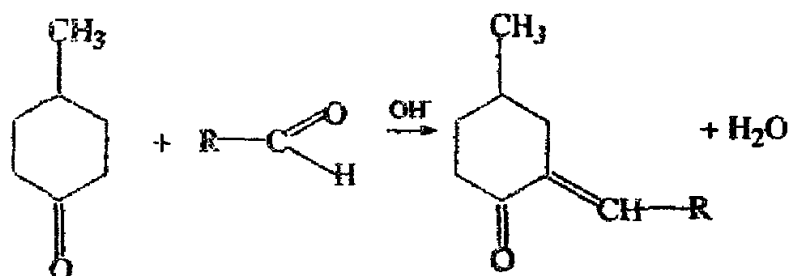
Житомирський державний університет ім. І. Франка

Взаємодія аліфатичних кетонів з альдегідами та властивості продуктів таких реакцій досить детально вивчені і описані в літературі. Сполуки, що утворюються в процесі конденсації, широко використовуються в органічному синтезі як вихідні речовини для синтезу гетероциклічних сполук, зокрема N-вмісних. Є також відомості про те, що утворені внаслідок такої конденсації речовини мають біологічну активність.

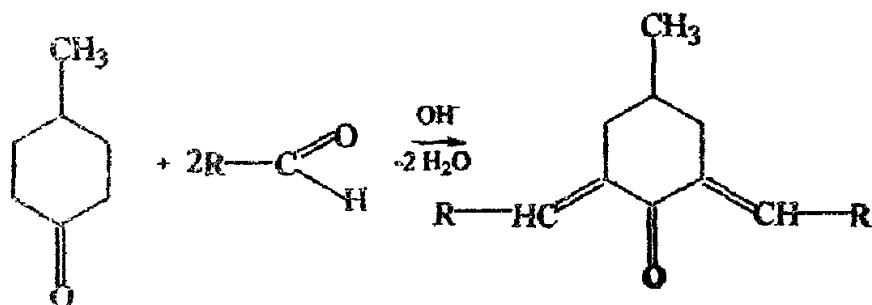
Разом з тим конденсація аліциклічних кетонів з альдегідами досліджена недостатньо.

Нами синтезовано низку α,β -ненасичених кетонів конденсацією циклічних кетонів, зокрема, 4-метилциклогексанону, з альдегідами, що містять різні функціональні групи.

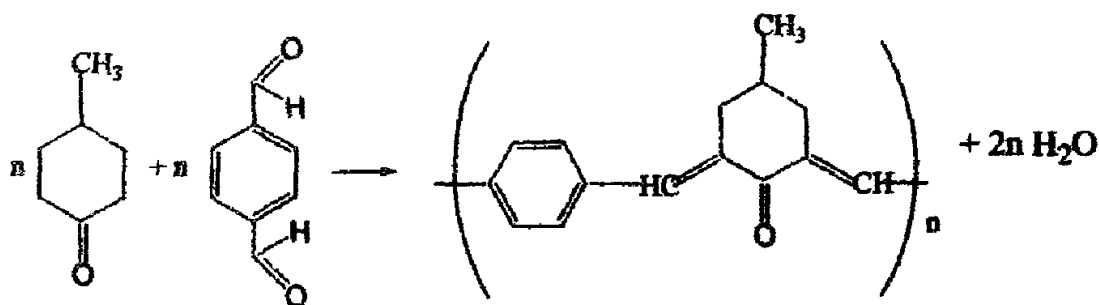
Дана реакція може протікати у два етапи, залежно від концентрації кетону і альдегіду. При співвідношенні реагуючих речовин 1:1 відбувається конденсація лише в одне з двох α -положень молекули кетону:



При взаємодії кетону з подвійною кількістю альдегіду відбувається реакція з участю обох реакційних центрів з утворенням біс- α,β -ненасичених кетонів



Взаємодія з терефталевим може призводити до утворення полімерів в результаті поліконденсації:



ИЗУЧЕНИЕ ДЕСТРУКТИВНЫХ ПРОЦЕССОВ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

Мишук Е.А., Травинская Т.В., Савельев Ю.В.

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины

02160 Киев, Харьковское шоссе, 48

lesunova@ukr.net

На сегодняшний день рынок биоразлагаемых полимеров является одним из наиболее быстроразвивающихся сегментов агрохимического комплекса в развитых странах мира. Однако, переход к производству и потреблению биоразлагаемых полимерных материалов вовсе не означает окончательное решение вопроса охраны окружающей среды от использованной полимерной упаковки, тары и других вышедших из употребления полимерных изделий. Одной из существенных проблем применения таких материалов является трудность регулирования скорости их распада под воздействием факторов окружающей среды, а также высокая стоимость. Целью данной работы было исследование деградации пленочных материалов на основе крахмалсодержащих водных дисперсий иономерного полиуретана (ИПУ/Кр) под влиянием тепла и УФ-излучения методом ИК-спектроскопии.

Для изучения влияния тепла пленки выдерживали в течение 300 ч при температуре 100 °С в низкотемпературной лабораторной электропечи. При этом Кр-содержащие пленки переходили в расплавленное состояние по истечении 100 часов, ИПУ матрица – через 50 ч, теряя физико-механические свойства, причем происходила полная потеря первоначальных свойств.

Исследование влияния УФ-излучения на пленки производили в климатической камере, в которой поддерживались следующие условия: влажность 44 %, $T=25$ °С, точка росы 11 °С. УФ-излучение оказывает влияние на пленки, подобное действию тепла: физико-механические показатели ИПУ матрицы понижались в 10 раз через 50 часов, значения показателей Кр-содержащих пленок становились меньше в 2 раза по истечении 150 часов.

Согласно данным ИК-спектроскопии действие тепла и УФ-излучения вызывает значительные структурные изменения в Кр-содержащих пленках. Пик валентных колебаний NH-групп 3325 см^{-1} (рис. 2а) под действием как тепла, так и УФ-излучения уширяется в высокочастотную область в результате разрушения внутри- и межмолекулярных

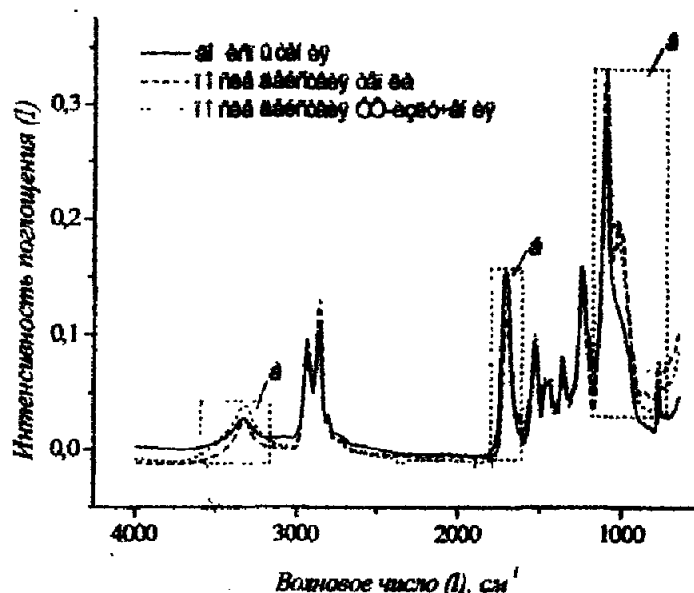
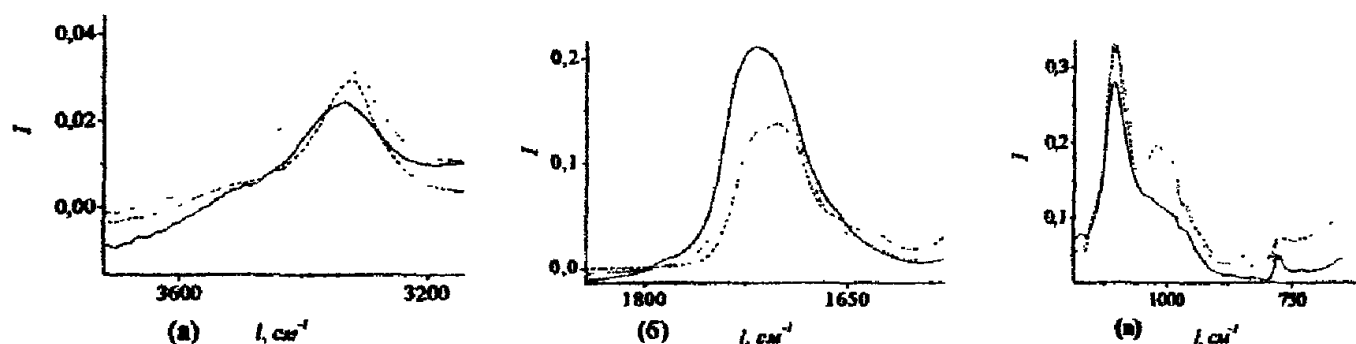


Рис. 1. ИК-спектры пленки ИПУ/Кр до и после воздействия тепла и УФ-излучения.

водородных, а также уретановых связей и перехода NH-групп в несвязанное водородной связью состояние. Широкая слабая полоса с максимумом 3520 см^{-1} , наличие которой обусловлено присутствием не участвующих в образовании водородной связи OH-групп Кр, становится более



интенсивной и размытой, т.е. часть гидроксильных групп Кр переходит в свободное состояние в результате деструктивных процессов. Значительные изменения наблюдаются и в области поглощения C=O группы (рис. 1б): снижение интенсивности пика вызвано изменениями в системе водородных связей и разрушением C=O-связей. Появление новых интенсивных пиков (рис. 1в) (1030 см^{-1}) на низкочастотной стороне полосы валентных колебаний C-O-C свидетельствует об изменении структуры Кр-содержащих пленок под влиянием деструктирующих факторов. Происходит разрушение водородных связей между атомами кислорода эфирной группы и атомами водорода OH-групп Кр.

На основании проведенных исследований можно заключить, что действие УФ-излучения и повышенной температуры приводит к потере первоначальных свойств пленок, что обусловлено протеканием деструктивных процессов в системах, о чем свидетельствуют данные ИК-спектроскопии.

ПІНОПОЛІУРЕТАНИ: ГЛЮКОЗОВМІСНІ МОДЕЛЬНІ СИСТЕМИ

Янович І.В., Ахранович О.Р., Савельєв Ю.В.

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України

02160, Київ, Харківське шосе, 48

yanyovych@ukr.net

В останні десятиліття забруднення навколишнього середовища побутовими полімерними відходами набуло катастрофічних масштабів. На сьогодні найбільш радикальним і екологічним вирішенням проблеми ліквідації "полімерного сміття" є створення і освоєння широкої гами полімерів, які зберігають експлуатаційні характеристики тільки протягом періоду використання, а потім піддаються фізико-хімічним перетворенням під впливом факторів навколишнього середовища і легко

включаються в процеси метаболізму природних біосистем. Усталеним методом руйнування макромолекули стало вбудовування “слабких ланцюгів” в архітектуру макромолекули. Таким “слабким ланцюгом” є природні вуглеводи, введення яких у структуру макромолекули значно прискорює деградацію пінополіуретанів.

Для дослідження характеру взаємодії ізоціанатного та вуглеводного компонентів у складі діізоціанатних прекурсорів, що використовуються при отриманні ППУ, було проведено синтез модельних систем на основі глюкози.

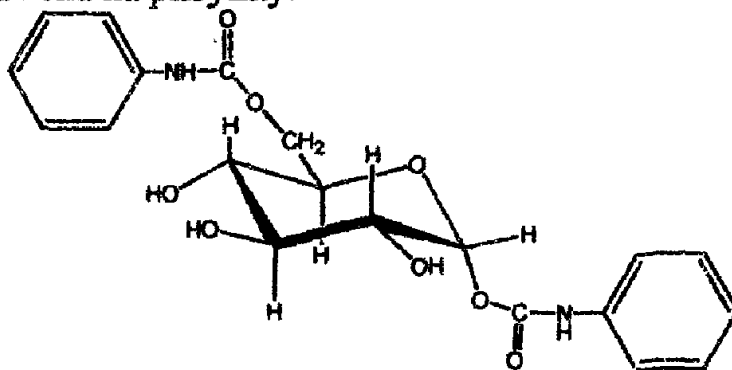
Модельні сполуки отримували за реакцією глюкози з фенілізоціанатом у мінімальній кількості диметилформаміду (мольне співвідношення 1:2 і 1:1, 75 °C, 60 хв). Перебіг реакції уретаноутворення контролювали методом ІЧ-спектроскопії за визначенням вмісту вільних NCO-груп ($\nu_{\text{NCO}} = 2260 \text{ cm}^{-1}$) – до досягнення повної конверсії. Продукти реакції очищали від непрореагованої глюкози шляхом переосадження в дистильовану воду. Після промивання модельні сполуки сушили у вакуумній шафі до сталої ваги при температурі 65 °C.

Отримані сполуки являють собою білі дрібнокристалічні порошки, добре розчинні в етанолі, диметилформаміді, диметилсульфоксиді, ацетоні, етилацетаті, сірчаному ефірі, діоксані, метилетилкетоні. Нерозчинні в воді, гексані, толуолі.

Структуру отриманих модельних сполук вивчали за допомогою ЯМР- та ІЧ-спектроскопії. Порівняння ІЧ-спектрів синтезованих моделей і глюкози показало, що спільним для них є наявність інтенсивної смуги поглинання в області гідроксильних груп $3200\text{--}3600 \text{ cm}^{-1}$ і відмінним – наявність смуги 1729 cm^{-1} , що характеризує валентні коливання C=O уретанових груп і смуги 1548 cm^{-1} , що характеризує деформаційні коливання NH – груп.

ЯМР ^1H -спектри вуглеводвмісних модельних систем містять чіткі сигнали, що відрізняють їх від вихідних вуглеводів. Сигнали в області 7-8,5 м.д. відповідають резонансу ароматичних протонів, поглинання в області 8,5-10 м.д. NH-групи свідчить про присутність уретанової групи.

Молярну масу модельних сполук визначали методом ебуліоскопії. Значення молярних мас глюкозовмісних модельних систем з різним мольним співвідношенням реагуючих компонентів виявились близькими (при співвідношенні 1:2 - 497 г/моль, при співвідношенні 1:1 - 515 г/моль) і відповідають сумі молярних мас молекули глюкози і двох молекул фенілізоціанату. Імовірна хімічна структура модельної сполуки зображена на рисунку.



III. Методика викладання хімії, історія хімії

ФОРМУВАННЯ ОСОБИСТОГО ДОСВІДУ ЯК НЕОБХІДНА УМОВА ЯКОСТІ ФАХОВОЇ ТА ЕКОЛОГІЧНОЇ ОСВІТИ

Герасимчук О.Л.

Житомирський державний технологічний університет

Одним із стратегічних завдань поглиблення європейської інтеграції, що має на меті створення єдиної Європи, є охорона довкілля. Досвід передових країн світу свідчить про нагальну необхідність в сучасних екологічних умовах розвитку як формальної, так і неформальної екологічної освіти. Саме вона стає дієвою силою, що скеровує державну політику в галузі охорони навколишнього природного середовища на глобальному та національному рівнях і є необхідною передумовою для переходу суспільства на шлях сталого розвитку. Тому входження України у світовий освітній простір висуває підвищені вимоги як до екологічної освіти молоді в цілому, так і до професійної підготовки спеціалістів зокрема.

Психолого-педагогічні основи формування знань, умінь і навичок взаємодії системи «природа – людина – суспільство» розглядались у працях Л. Виготського, С. Дєрябо, О. Леонтьєва, С. Рубінштейна та інших. Останнім часом у центрі уваги наукових досліджень є окремі аспекти розв'язання проблеми екологічної освіти. Це, насамперед, дослідження філософсько-культурологічного аспекту екологічної освіти (Г. Пустовіт), моделювання системи екологічної освіти (Л. Лук'янова), формування екологічних знань професійно-технічних закладів освіти (Н. Магура).

Гірничопромисловий комплекс, як один із видів економічної діяльності, є потужним джерелом забруднення довкілля. Відкритий спосіб розробки родовищ призводить до зміни структури і погіршення якості родючого шару, до зміни форм рельєфу, значних ландшафтних порушень, забруднення водного та повітряного басейнів. Саме тому при підготовці фахівців гірничих спеціальностей слід приділяти особливу увагу екологічній освіті.

Однак фундаментальних та прикладних досліджень з проблеми формування екологічної компетентності у студентів гірничих спеціальностей досі не проводилось. На базі Житомирського державного технологічного університету готують фахівців гірничого напрямку для камєневидобувних підприємств, якими багата Житомирщина. Видобуток каменю ведеться відкритим способом. Тому на гірничо екологічному факультеті ЖДТУ розпочато проведення дослідження, в якому системно висвітлюватимуться науково-теоретичні підходи у побудові змісту, розробці інноваційних форм і методів їх реалізації, безпосередньо спрямовані на створення сучасної функціонально-структурної моделі формування екологічної компетентності студентів напрямку «Гірництво».

Інтегральним показником якості в контексті модернізації освіти є компетентність, яка визначається не через суму знань та умінь, а характеризує вміння людини мобілізувати в конкретній ситуації одержані знання та досвід.

Досвід, як філософська категорія це є знання, одержані особистістю в процесі безпосередніх вражень, спостережень, практичних дій; єдність знань та умінь [1]. Первинний особистий досвід формується ще в середніх загальноосвітніх закладах. Тому рівень сформованості цього досвіду є необхідною початковою умовою, що безпосередньо впливає на якість подальшої фахової освіти, екологічної зокрема.

Впровадження новітніх підходів до навчання, зокрема компетентнісного, одиницями навчального процесу за яким визнано компетенції, як очікуваний результат навчальної діяльності, сприятиме формуванню у майбутніх гірничих інженерів розвиненого екологічного мислення, яке дозволить простежити зв'язок між будовою, хімічними властивостями забруднюючих речовин та їх впливом на навколишнє середовище.

ЛЕКЦІЙНО-СЕМІНАРСЬКА МЕТОДИКА ВИКЛАДАННЯ ТЕМИ «ХІМІЧНИЙ ЗВ'ЯЗОК» В ШКІЛЬНОМУ КУРСІ ХІМІЇ

Денисюк В.Л., Денисюк Р.О.*

Житомирський ліцей № 2

**Житомирський державний університет імені Івана Франка*

Тема „Хімічний зв'язок” вивчається в шкільному курсі хімії у 8-му класі. Вивчення цієї теми розпочинається після засвоєння матеріалів тем „Періодичний закон” та „Будови атома”. Тому для розуміння нового матеріалу учням необхідно засвоїти основні поняття та положення попередніх відомостей про будову атома, закономірності зміни будови атома по періодичній системі Д.І. Менделєєва. Вивчення основних закономірностей утворення хімічного зв'язку між атомами та особливості кожного типу зв'язку є надзвичайно важливим для розуміння учнями природи речовини, її фізичних та хімічних властивостей, і, як наслідок, взаємозв'язок речовин в природі та їх перетворення. Тема „Хімічний зв'язок” розкриває одні з фундаментальних понять про речовину, які стоять в одному ряду з періодичним законом Д.І. Менделєєва та будовою атома.

Основним принципом лекційно-семінарської системи є подача матеріалу великими порціями, навчання на високому рівні складності. Використання семінарських занять відбувається за принципом багатократності контролю: первинний, вторинний та кінцевий, що забезпечує систематичність роботи всіх учнів.

Матеріал теми дається на трьох лекціях, що дає можливість дитині осмислити основні поняття та встановити зв'язки між ними. На першій лекції учням даються питання до семінарських уроків. Дитина не відволікається на перевірку домашнього завдання та виконання фрагментарних завдань, що дозволяє сконцентрувати увагу на великому об'ємі матеріалу (основні поняття, визначення, зв'язок між новими поняттями). Учень має можливість добувати необхідну інформацію, систематизувати її, розвивати логічне мислення. Під час лекцій з елементами бесіди

на основі аналізу будови атомів металічних та неметалічних елементів усвідомлюються та з'ясовуються причини та механізми утворення хімічного зв'язку між атомами простих і складних речовин. Формуються поняття електронегативності, спорідненості до електрону атомів, характеристики зв'язку: довжина, енергія, направленість, полярність, насиченість, кратність зв'язку та встановлюються причинно-наслідкові зв'язки між цими поняттями. Лекційні заняття передбачають використання технічних засобів навчання та демонстраційних матеріалів.

Після лекцій проводиться чотири семінарські заняття, повторення, узагальнення та систематизація знань і контрольна робота по темі. Кожне семінарське заняття складається з трьох частин: коригуюча, навчаюча і контролююча. В коригуючій частині повторюються основні поняття лекцій (5-7 хв). Вона може мати різні види: „бліц опитування”, „графічний диктант”, „мікрофон”, „мозковий штурм”. Навчаюча частина включає в себе роботу за індивідуальними картками (3-5 завдання на 20-25 хв), за рівнями знань учнів (С, В, А), та варіантами. Навчаюча частина містить також групову роботу по 2-4 учні. У кожній групі є консультант (керівник) та члени групи з різним рівнем знань (гетерогенна група). Групі дається картка з завданнями, консультант визначає рівень завдання і розподіляє між членами групи, після підготовки проводиться обговорення в групі і консультант виставляє оцінки за участь кожному члену групи. Для кращого розуміння та запам'ятовування матеріалу учні користуються моделями атомів для складання молекул складних речовин. В контролюючій частині даються диференційовані завдання кожному учню (тести або індивідуальні картки) на 10-15 хвилин для закріплення вивченого матеріалу та встановлення рівня засвоєння даного семінарського заняття. Контрольна робота диференційована за варіантами та рівнями (С, В, А) дозволяє визначити рівень навчальних досягнень учнів з теми, виявити ускладнення у засвоєнні навчального матеріалу та визначити шляхи їх подолання.

Використання лекційно-семінарської системи при вивченні теми „Хімічний зв'язок” дозволило підвищити рівень знань, умінь і навичок учнів за останні 3 роки у ліцеї № 2 м. Житомира, що свідчить про ефективність даної системи (табл. 1).

Таблиця 1.

**Рівень успішності учнів з теми: „Хімічний зв'язок” за останні 5 років.
(лекційно-семінарська система навчання використовується з 2006-2007р)***

Роки	2004- 2005	2005- 2006	2006- 2007	2007- 2008	2009- 2010
Рівень знань (%)					
<i>Високий</i>	29	14	10	20	26
<i>Достатній</i>	32	36	30	45	48
<i>Середній</i>	36	45	40	25	26
<i>Низький</i>	4	7	14	10	0
Рівень успішності (%)	61	50	40	65	74

* У 2008-2009 навчальному році 9 клас відсутній.

Учні мають можливість систематизувати великий обсяг матеріалу без поділу на окремі частини, розвивають вміння застосовувати знання для розв'язування проблемних питань, набувають навички самостійної роботи при виконанні індивідуальних завдань, та співпрацювати в колективі для добування знань. Завдяки семінарським заняттям якості засвоєних знань у більшості учнів до кінцевого контролю значно підвищується, що є основою для підвищення рівня засвоєння матеріалу наступних тем з хімії.

МЕТОДИЧНІ УМОВИ ОРГАНІЗАЦІЇ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ ПРИ ВИВЧЕННІ ОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ

Зубрицька Л.О.

Житомирський базовий фармацевтичний коледж ім. Г.С.Протасевича

Органічна хімія є однією з фундаментальних дисциплін в системі вищої фармацевтичної освіти. Вивчення органічної хімії дає студентам необхідний комплекс професійних знань, практичних умінь та навичок для оволодіння курсом фармацевтичної хімії, фармакології, фармакогнозії тощо.

У структурі навчального навантаження студента індивідуальна, самостійна робота розглядається як один із основних компонентів навчальної діяльності і водночас потужний стимул розвитку пізнавальної активності особистості.

Самостійна робота включає вивчення окремих питань навчальної програми, що не розглядаються на лекційних, практичних заняттях, але входять до навчальної програми і контролюються під час проведення практичних, лабораторних занять та підсумкового модульного контролю; підготовку до практичних занять, через виступи з доповіддю, рефератами, участю у наукових дослідженнях, виконанні індивідуальних завдань тощо.

На самостійну роботу студентів відводиться понад 40%. Тематичний план самостійної роботи студентів розроблено відповідно навчальних модулів. Для самостійного вивчення виносяться описові і найлегші для засвоєння питання та теми курсу, а також теми для роботи над якими у студентів є теоретична база, набута при вивченні попередніх дисциплін або тем.

Комплекс навчально-методичного забезпечення дисципліни «Органічна хімія» передбачає наявність методичних рекомендацій до організації самостійної роботи студентів. Форми і обсяги самостійної роботи студентів з курсу «Органічна хімія» визначаються відповідно до освітньо – професійної програми та навчального плану підготовки фахівця.

Тематичний план самостійної роботи та перелік контрольних питань розміщені на стенді лабораторії „Навчально-методичне забезпечення дисципліни „Органічна хімія”. До кожної визначеної теми розроблені методичні рекомендації, де чітко сформульовані мета та завдання для самоконтролю знань, вмінь, з кожної

теми курсу, вказаний необхідний список літератури. Розробка методичних вказівок з організації самостійної роботи студентів дає можливість розв'язувати організаційно – методичні проблеми.

Серед основних форм самостійної роботи при вивченні «Органічної хімії» можна виділити такі:

- робота з навчальною літературою;
- робота з конспектом лекцій,
- виконання завдань - розв'язування експериментальних та ситуаційних задач;
- ведення робочих журналів для лабораторних, практичних занять;
- підготовка до виконання тестових завдань;
- підготовка рефератів, повідомлень, доповідей з їх обговоренням в аудиторії.

Важливим елементом виконання самостійної роботи є вміння працювати з навчальною, науковою та методичною літературою.

Робота з літературою розширює кругозір студента і сприяє його самовдосконаленню. Але тут ми стикнулися з проблемою, яка, на нашу думку, існує при вивченні й інших дисциплін. Це, перш за все, невміння організувати самостійну роботу, складність оволодіння методичним підходом у виконанні самостійної роботи та дефіцит часу. Тому необхідно на консультаціях докладно, зрозуміло пояснювати студентам, як підібрати до теми необхідну літературу: підручник, посібник, практикум, інформаційні матеріали, як опрацювати її.

Всі види самостійної роботи студентів здійснюються у процесі вивчення визначених тем модуля. Реалізація цих настанов вимагає від студентів активної розумової діяльності, самостійного виконання різних пізнавальних завдань, застосування раніше засвоєних знань при вивченні попередніх дисциплін або модулів. Завдання викладача не лише перевірити та оцінити вивчене студентом, але допомогти й скорегувати студента у правильному напрямку, привчити самостійно мислити й вирішувати питання організації, планування, контролю за своєю навчальною діяльністю, підвищення особистої відповідальності студентів.

Кожний із видів самостійної роботи студентів має свою мету (дидактичну, розвиваючу, стимулюючу, організаційну, виховну, методичну), джерела і засоби самостійної діяльності і відповідний характер діяльності студентів.

Для діагностики рівня підготовки студентів застосовуються паралельно такі форми: письмове та усне опитування, тестові завдання, розв'язування ситуаційних завдань, контроль практичних навичок. Враховуючи ступінь самостійності й творчості студентів, всю самостійну роботу, яка проводиться під час вивчення навчальної дисципліни „Органічна хімія” можна класифікувати:

- робота репродуктивного характеру (виконання домашнього завдання),
- пізнавально – пошукового (написання рефератів, доповідей),

тобто з однієї сторони самостійна робота сприяє накопиченню нових знань і їх практичному застосуванню, з іншої - повторенню і перевірці знань, умінь і навичок тощо.

Специфіка органічної хімії, полягає в тому, що жодна частина курсу не може розглядатися у відриві від іншої (генетичний зв'язок між класами речовин). Відповідно завдання до початкових тем курсу органічної хімії є досить простими,

наступні - комплексні завдання, правильні відповіді на які були б можливі в разі засвоєння попередніх тем, розділів, а на кінцевому етапі - усього курсу органічної хімії в цілому.

Важливе місце при вивченні дисципліни і в подальшій професійній діяльності відводиться ситуаційним завданням (як правило, завдання аналітичного характеру), які розглядаються при виконанні самостійної роботи, їх розв'язання обговорюється на практичному занятті. Це дає змогу оцінити вміння студента розв'язувати проблеми, застосовувати набуті знання на практиці. Знаходячи ці рішення, студент поступово засвоює їх методологію, виробляє прагнення пошукового пізнання, опановує нові операції, прийоми розумових дій, вміння використовувати набуті знання.

Для кращого опанування тем студентам пропонуються індивідуальні завдання творчого та дослідницького характеру для науково - пошукової роботи, написання рефератів, доповідей, розробки презентацій. Їх результати враховуються під час контролю кінцевого рівня знань. Приділяється увага дотриманню стандартних вимог при виконанні та оформленні їх.

Викладачами розроблено перелік тем, що рекомендовані для написання рефератів з кожного модуля дисципліни, що не виключає можливості самостійного вибору цікавої для студента теми. Обов'язковою умовою є застосування представників класу органічних речовин та їх похідних у медицині, фармації. Здебільшого реферати заслуховуються під час заняття, кращі - на засіданні студентських наукових конференцій і оцінюються відповідними балами. Така міждисциплінарна інтеграція сприяє кращому засвоєнню і орієнтуванню студентів у майбутній професійній діяльності.

Зарахування самостійної роботи проводиться на окремому занятті. Кожен студент виступає зі своєю роботою, наводить основні результати опрацьованого матеріалу, робить конкретні висновки. Обговорення проходить у процесі дискусії, під час якої опоненти доповідача задають питання, висловлюють власну думку. Викладач при цьому виступає у ролі радника, спостерігача, контролює правильність відповіді, вносить певні корективи. Досить часто студенти з допомогою викладача оцінюють роботу, що є вагомим стимулом ефективного самостійного навчання студентів (поряд з навчальною виконується виховна функція). Такий підхід можна використати в групі, де є творчі і здібні студенти.

Поєднання різноманітних форм і методів самостійної роботи та її контролю дозволяє підвищити мотивацію до навчання і активізувати самостійну пізнавальну діяльність студентів. Ми вважаємо, що такі форми роботи передбачають диференційовану допомогу з боку викладача (особистісно-орієнтовний підхід), сприяють більш глибокому засвоєнню теоретичних знань і практичних умінь, формуванню у студентів певної схеми засвоєння навчальної дисципліни і є основою для подальшого професійного росту студента як компетентного фахівця.

Література:

1. Положення по організації навчального процесу у вищих навчальних закладах: Наказ МОН №161 від «2 червня 1993

року/Вища освіта України: нормативно – правове регулювання. Київ 2003. – с.413 – 431.

2. Черних В.П., Кайдалова І.А., Зупанець І.А. та ін. Самостійна робота студентів (Методичні рекомендації для викладачів), Харків, 1999. – с.44.
3. Логвиненко В.Г. Пізнавальна самостійність студентів вузів: стан проблеми. /Зб.наук. пр. – Харків УПА, 2003. – вип.5 – с.347 – 356

М. І. УСАНОВИЧ – ТВОРЕЦЬ УЗАГАЛЬНЕНОЇ ТЕОРІЇ КИСЛОТ І ОСНОВ

Камінський О.М., Гвоздієвський Є.Є., Мацієвський О.Е.
Житомирський державний університет ім. І. Франка



В 1981 році московське видавництво «Мир» випустило з друку книгу німецьких авторів «Біографії великих хіміків». Серед тих кого автори цієї книги віднесли до числа знаменитостей є і М. І. Усанович. Про наукову діяльність цього видатного вченого-хіміка, академіка, заслуженого діяча науки мало хто знає навіть на його «малій батьківщині» - у Житомирі.

Мета нашої роботи – дослідити історичний процес розвитку уявлень про кислоти і основи та розкрити роль в цьому процесі нашого земляка – М. І. Усановича.

Народився Михайло Усанович 16 червня 1894 року у місті Житомирі, у родині відомого лікаря-дантиста, що мешкала в триповерховому будинку по вулиці Михайлівській, 22 (нині тут музична школа). Освіту здобував у Першій житомирській чоловічій

гімназії (нині тут фізико-математичний факультет Житомирського університету ім. І. Франка) і в Київському університеті на природничому відділенні фізико-математичного факультету. Наукову діяльність розпочав співробітником біогеохімічної лабораторії Академії наук України, яку створив академік В. І. Вернадський. Надалі молодому Михайлу Усановичу довелося працювати в кількох установах Житомира і Києва. Зокрема в 1920 році в Житомирському інституті народної освіти (тепер фізико – математичний факультет) та викладати хімію в школах рідного міста тощо.

Перші наукові уявлення про кислоти і основи почали з'являтися десь із середини XVII століття. Тоді вже дещо знали про кислоти, луги і продукти їх взаємодії – солі. Це був період, коли висувалися і відкидалися механічні, флогістонні, кисневі і водневі теорії кислот, кожна з яких пов'язувалась з певним носієм кислотності. У зв'язку з розвитком хімії число речовин, що мали кислотні властивості постійно зростало і вони не вписувались в рамки тієї чи іншої теорії.

Створення С. Арреніусом теорії електролітичної дисоціації (1887) – це досить важливий етап на шляху розвитку уявлень про кислоти і основи. Згідно цієї теорії кислота і основа – це сполуки, що утворюють при дисоціації у воді гідроген-йони і гідроксид-йони відповідно. Дана теорія добре пояснювала електропровідність водних розчинів. Проте вона неспроможна була пояснити, що відбувається з речовинами у неводних розчинах і в газовому середовищі.

Факти такого роду сприяли появі у 1928 – 1929 роках чергової теорії кислот і основ Йохансена Бренстеда і Томаса Лоурі. Відповідно до цієї теорії, кислота – це речовина, що прагне віддати протон, а основа – речовина, що прагне його приєднати. Бренстед і Лоурі вже відмовилися від ОН-групи як єдиного носія основності, тобто вони вийшли за межі водних розчинів. Однак вони не відмовлялися від твердження: гідроген є єдиним носієм кислотності, хоча в той час уже було відомо: не всі кислоти містять протон.

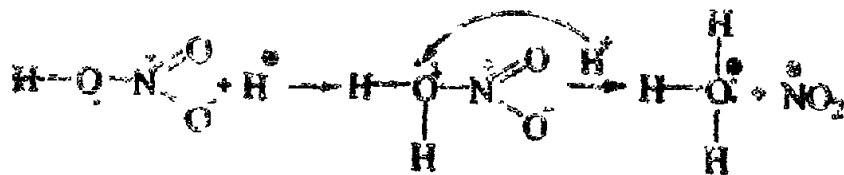
Такими були уявлення про кислоти і основи, коли М. І. Усанович приступив до вивчення електропровідності неводних розчинів.

Він почав займатися дослідженням неводних розчинів електролітів. Як розчинник Михайло Ілліч вибрав етери, у яких діелектрична стала була близька до діелектричної постійної води. У дослідах з'ясувалося, що в діетиленетері стибій хлорид проводить струм, а в іншому етері, анізолі, – ні. Усанович зробив висновок, що різне поведіння галоїдів в анізолі і в діетиленетері не пов'язане з їх діелектричною сталою. Компоненти розчину взаємодіють хімічно, і в результаті з'являється електроліт, тобто йони. Але оскільки з йонів складаються солі, а сіль, у свою чергу, – продукт кислотно-основної взаємодії, то звідси випливає, що електропровідність розчину виникає в результаті кислотно-основної взаємодії між його компонентами: стибій хлоридом і етером. Усанович припустив, що в цих розчинах утворюється сіль, подібна оксонієвим, і виходить, що стибій хлорид – кислота. Таким чином, вивчаючи причини електропровідності розчинів, він прийшов до необхідності більш загального визначення кислот.

Вчений усвідомлював те, що його припущення вимагають всебічного підтвердження. Він вивчив кілька систем, утворених SbCl_3 з органічними основами, що не належать до класу етерів, зокрема з піридином. До своєї радості, він виявив, що при цьому також утворюється сіль. Далі Усанович у такий же спосіб довів кислотність AlCl_3 , AsBr_3 , PBr_3 і інших подібних сполук, які ніяк не можуть бути кислотами відповідно до теорії Бренстеда, оскільки не містять протона. Вперше він коротко написав про це в 1932 році в «Журналі загальної хімії».[2.]

Продовжуючи вивчення електропровідності неводних розчинів, він вибрав як об'єкт дослідження досить складну подвійну систему: $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$, що використовується в реакціях нітрування ароматичних сполук. Механізм цієї реакції вивчали багато хіміків, але тільки М.І. Усанович довів, що дві кислоти, всупереч тодішнім уявленням, реагують між собою. Причому нітратна кислота, будучи сильною кислотою відносно води, відносно більш сильної сульфатної кислоти поводить себе як сильна основа. А це говорить про амфотерність нітратної кислоти:





Малюнок 1. Схема приєднання протонів до молекули кислоти.

Приєднання протону до молекули нітратної кислоти можна пояснити утворенням ковалентного зв'язку за донорно-акцепторним механізмом між вільною орбіталею атома Гідрогену та неподіленою електронною парою атома Оксигену. Оскільки у Оксигена є дві неподілені е-пари, то й протонів приєднується два. Позитивний заряд протону розподіляється між атомами Гідрогену і атомом Нітрогену, за рахунок чого молекула кислоти розпадається на дві позитивно заряджені частинки: йон гідроксонію(H_3O^+) та йон нітрозонію(NO_2^+). Цей процес схематично зображено на малюнку(малюнок 1.)[1.]

Така смілива думка вимагала ретельної перевірки. Усанович поставив досліди по нітруванню бензену в присутності різних кислот: сульфатної, оцтової, моно-, ди- і трихлороцтової. В першому випадку реакція пройшла миттєво з утворенням нітробензену. У другому реакція не пішла. У третьому і четвертому досліді реакція спочатку йшла енергійно, а потім зупинилася. При цьому утворилася однакова кількість нітробензену. І нарешті, у присутності трихлороцтової кислоти, рівної за силою із сульфатній, як і очікувалося, реакція протікала бурхливо і до кінця, з утворенням нітробензену.(Бензольне кільце реагує саме із нітрозоній-катіоном, зміщуючи рівновагу в бік його утворення). Таким чином, Усановичу вдалося одержати перше якісне підтвердження своєї гіпотези про амфотерність нітратної кислоти.[3.]

На весні 1938 року погляди Усановича на проблему остаточно сформувались, і він написав у ЖОХ статтю «Про кислоти і основи». Вона надійшла до друку 7 червня 1938 року, а вийшла у світ в 1939. Звичайно ж Михайло Усанович не знав про те, що всього за кілька днів до цього на іншому континенті американський хімік Гілберт Льюїс послав до друку статтю з такою ж назвою.

В 1938 році ВАК за дослідження в галузі фізики та хімії розчинів присудив йому вчений ступінь доктора хімічних наук. В той час, коли Усанович заявив про свою теорію, він уже працював в Ташкенті, куди його запросили на посаду завідувача кафедрою фізичної хімії Середньоазіатського державного університету і директора Інституту хімії при САГУ. Пізніше він переїхав в Алма-Ату, де пропрацював більше сорока років.

Вчений помер в 1981 році, у день свого народження, у віці 87 років. Він не встиг побачити у видавництві «Мир» книгу німецьких авторів «Біографії великих хіміків», що вийшла в тому ж році, у якій його біографія наводиться поряд з біографіями Д.И.Менделєєва, А.Н.Бутлерова тощо.

Ім'я Усановича Михайла Ілліча дійсно незнайоме більшості житомирян, хоча багато результатів його наукової діяльності в області фізичної, неорганічної,

органічної, аналітичної хімії стали класичними і потрапили в навчальну та наукову літературу. Він увійшов в історію науки як автор узагальненої теорії кислот і основ.

Головний висновок, що випливає з цієї теорії: кислоти і основи – це не клас сполук; кислотність і основність – це функції речовин. Чи буде речовина кислотою або основою залежить від її партнера, з яким вона вступає в реакцію.

Використана література:

1.Безсонова В.О., Самусенко Ю.В. Урок-слайд-лекція з хімії на тему: «Висвітлення поняття кислотності й основності хімічних сполук в історичному аспекті»/ Зірник наук.праць. Міжнародна науково-практична конференція. Розвиток наукової творчості майбутніх вчителів природничих дисциплін. – Полтава., 2007. – С.406-408.

2.http://uk.wikipedia.org/wiki/Усанович_Михайло_Ілліч.htm.

3.http://www.usfamily.net/web/joseph/vyd_deyat_sov_nauki_evrei.htm.

ФОРМУВАННЯ СИСТЕМИ ВМІНЬ І НАВИЧОК В УЧНІВ 7-9 КЛАСІВ З ХІМІЇ ЗАСОБАМИ ДЕМОНСТРАЦІЙНОГО ЕКСПЕРИМЕНТУ

Клімчук О.Ю., Романишина Л.М.

Житомирський державний університет імені Івана Франка

Вміння спостерігати за об'єктами, які підлягають дослідженню, виявлення їх зовнішніх характерних ознак і властивостей, формування гіпотези або наукового припущення, яке визначає мету експерименту, що потрібно здійснити і провести, планування і проведення експерименту вчитель хімії формує на власному прикладі, тобто реалізує досліди перед учнями, пояснюючи їх. Для проведення такої роботи вчитель використовує засоби демонстраційного експерименту.

За В.С. Полосіним демонстраційний експеримент з хімії – це не тільки метод пізнання, а й одночасно метод навчання, розвитку і виховання учнів, який застосовується для досягнення різної мети: повторення пройденого матеріалу, формування нових понять з хімії, прищеплення і закріплення знань і вмінь, перевірки їх засвоєння учнями. Крім того, демонстраційний експеримент організовують для розвитку логічного і діалектичного мислення учнів, їх інтересу, виховання ініціативи, творчої самостійності, акуратності, навичок роботи в колективі. [1]

Проаналізувавши стан використання молодими вчителями в професійній діяльності демонстраційних дослідів, ми визначили основні проблеми, які виникають під час планування і реалізації системи демонстраційних дослідів у школі:

- незабезпеченість матеріальної бази переважної більшості шкільних хімічних кабінетів реактивами, обладнанням, посудом;

- недостатнє забезпечення вчителів хімії методичною літературою з питань техніки і методики демонстраційного хімічного експерименту;
- не досконала підготовка студента – майбутнього вчителя хімії у вищій школі до реалізації всієї низки демонстраційних дослідів.

Виникнення даних проблем призводить до відмови від проведення демонстраційних дослідів та заміною їх теоретичним поясненням, що збіднює знання учнів і позбавляє їх наочних засобів навчання та можливістю оволодіти лабораторними вміннями та навичками.

Частково допомогти у вирішенні даних проблем може, на нашу думку, віртуальний хімічний експеримент.

Віртуальний хімічний експеримент дозволяє поєднувати традиційну самостійну роботу учня та індивідуальні заняття з учителем, має можливості унаочнення всіх демонстраційних експериментів шкільної програми, а в деяких випадках допомагає вчителю вдосконалити власні знання і вміння з реалізації демонстраційного експерименту в шкільному курсі хімії. [2]

Нами проведена робота по створенню віртуальної хімічної лабораторії для учнів 7-9 класів з неорганічної хімії, що охоплює усі без виключення демонстраційні хімічні досліді. Їх підібрано відповідно до нової програми 12-річної школи.

До складу віртуальної хімічної лабораторії входить 44 досліді, які систематизовані таким чином:

- 7 клас (16 дослідів), тривалість відеофрагментів – 1 год. 18 хв.

Теми: “Вступ”, “Початкові хімічні поняття”, Прості речовини: метали і неметали”

- 8 клас (17 дослідів), тривалість відеофрагментів – 1 год. 06 хв.

Теми: “Основні класи неорганічних сполук”, Періодичний закон і періодична система хімічних елементів Д.І. Менделєєва. Будова атома”.

- 9 клас (11 дослідів), тривалість відеофрагментів – 56 хв.

Теми: “Розчини”, “Хімічні реакції”

Основними елементами, на які зверталась увага при фільмуванні відеофрагментів є:

- фізичні властивості вихідних речовин та продуктів реакції, що дає можливість порівнювати і робити висновки про перебіг реакцій;
- умови проведення реакції, що дає розуміння можливості проведення конкретних дослідів;
- ознаки проходження реакції – зовнішні ефекти, якими супроводжуються конкретні досліді;
- дотримання основних правил техніки безпеки при опануванні якими учні здобувають навички безпечного проведення хімічного експерименту.

Перегляд відеофрагментів дає можливість ознайомитися із зовнішнім виглядом вихідних речовин, звернути увагу на їх фізичні властивості (колір, агрегатний стан речовин), зазначити умови проходження реакцій (нагрівання, перемішування, прожарювання), визначити ознаки проходження реакцій (випадання

осаду, виділення газу, тепловий ефект), наочно переконатись у фізичних властивостях продуктів реакції (колір, агрегатний стан).

Таким чином, фільмування відеофрагментів повністю відтворює реальний хімічний експеримент, що проводиться з дотриманням всіх вимог до демонстраційних дослідів і правил техніки безпеки.

В сучасній методиці навчання хімії не існує єдиного ставлення до віртуального хімічного експерименту. [3,4]

Ми підтримуємо думку, що замінити віртуальною лабораторією реальний хімічний експеримент як засіб навчання, неможливо. Але й використання віртуальної хімічної лабораторії в роботі вчителя і навчанні учнів є необхідним, оскільки вирішує ряд важливих дидактичних завдань.

Таким чином, нами створено електронний засіб наочності, який не може повністю замінити хімічний дослід в лабораторії, але який може стати дидактичним засобом навчання учнів. А це забезпечить повноту ознайомлення учнів з хімічними демонстраційними дослідями в школі і у випадках відсутності можливостей проведення дослідів, може стати єдиним наочним засобом навчання. Крім того, електронний засіб наочності є методичним засобом для вчителя, оскільки дає можливість вчителю збагатити свої знання про техніку виконання демонстраційних дослідів та стане основою для створення методик їх пояснення.

1. Плетнер Ю.В. и Полосин В.С. Практикум по методике преподавания химии. Учеб. пособие для студентов хим. специальностей пед. ин-тов. Изд. 4-е, перераб. М., «Просвещение», 1977.

2. Максимов О. С, Малев Ю. Г., Чудакова Ю. В. Інформаційні технології як одна з педагогічних умов процесу індивідуалізації навчання хімії/Матер. наук. — конф. "Нові виміри сучасного світу."- Т.1.,4.2. Мелітополь, 2005. — с.86-89.

3. Леонова О.Н. Методика использования образовательных ресурсов на электронных носителях. Химия (ИД «Первое сентября»), 2005, № 8, с.13–21.

4. Андреев А.А. Компьютерные и телекоммуникационные технологии в сфере образования.//Школьные технологии. 2001. - №3.

ДО ПИТАННЯ ПРО ВИКОРИСТАННЯ НА УРОКАХ ХІМІЇ ПРИЙОМУ ПОРІВНЯННЯ

Мацієвський О.Е., Пашенко В.Ю.

Житомирський державний університет імені Івана Франка

Як стверджував видатний педагог минулого К.Д. Ушинський: «Порівняння – це основа всякого розуміння і усякого мислення»[1; 32]. І з цим не можна не погодитися. Адже прийом порівняння активізує мислительну діяльність, сприяє свідомому й міцному засвоєнню знань і є засобом перевірки глибини засвоєння знань.

У процесі порівняння учні під керівництвом вчителя здійснюють аналіз і синтез, виділяють і абстрагують ознаки, розташовують їх у новому співвідношенні, роблять узагальнення і висновки.

Результати анкетування, тривалі педагогічні спостереження за навчальною діяльністю молодих вчителів хімії середніх загальноосвітніх шкіл Житомирщини дають підстави зробити узагальнюючий висновок: значна частина молодих вчителів хімії недостатньо підготовлені до використання у навчальному процесі логічних прийомів.

Такий стан справ, як ми вважаємо, насамперед спричинений тим, що у вищих педагогічних закладах мало приділяють уваги як озброєнню знань про логічні прийоми, так і умінню використовувати їх у навчальному процесі.

Надати методичну допомогу молодим вчителям і особливо студентам – майбутнім вчителям хімії щодо використання у навчальному процесі прийому порівняння – така мета нашої роботи.

Як відомо, порівняння можна використовувати на різних етапах уроку: при оволодінні новим матеріалом, закріпленні і удосконаленні знань, узагальнюючому повторенні, при здійсненні перевірки знань учнів тощо.

Зокрема на уроці з теми «Фізичні і хімічні явища» доцільно спочатку розглянути питання про те, що таке фізичне явище, а потім після його засвоєння ввести поняття про хімічне явище як протиставлення першому. На наступних уроках, коли ці обидва поняття будуть міцно засвоєні є потреба провести їх порівняння.

Коли буде розглядатися поняття «кислота» з позиції теорії електролітичної дисоціації варто учням запропонувати порівняти дисоціацію молекул різних кислот і знайти спільну для них властивість. Після цього вчитель може запропонувати учням сформулювати визначення кислот на рівні теорії електролітичної дисоціації.

Корисно після вивчення елементів головних підгруп і їх сполук провести порівняння, тобто показати, що в межах однієї і тієї ж підгрупи знаходяться елементи, які мають багато спільного у будові і властивостях, але в той же час володіють індивідуальними особливостями. Наприклад, якщо взяти підгрупу Карбону, то спочатку слід встановити ознаки, за якими проводиться порівняння (будова атома, прості речовини, сполуки з Гідрогеном, сполуки з Оксигеном, гідроксидні сполуки). Потім по всім пунктам, окрім першого, порівняння можна провести за таким планом: склад, будова, фізичні і хімічні властивості, одержання, знаходження в природі. І тут доречно буде виділити окремі прості речовини або сполуки одного і того ж елемента, що відрізняються або структурою, як алмаз і графіт, або різним ступенем окиснення, як карбон оксиди (CO_2 та CO). Слід також провести порівняння між елементами і їх сполуками в підгрупах, які стоять від них в сусідніх рядах і періодах.

Встановити на скільки глибоко розуміють учні засвоєний матеріал попередніх уроків, допомагають завдання на порівняння.

Так, під час перевірки знань на Нітратну кислоту корисно запропонувати учням такі різнорівневі завдання:

1) виявіть схожість окисних властивостей нітратної і сульфатної кислоти;

2) які відмінності ви бачите між властивостями розбавленої нітратної кислоти і властивостями розбавлених сульфатної і хлоридної кислот.

Порівняння треба проводити систематично. Насправді, якщо не встановлювати зв'язки між неорганічними і органічними речовинами, окремими класами речовин, не будемо підкреслювати спільне і відмінне у їх структурі і властивостях, то учні зможуть набути лише уривчасті знання, нічим не пов'язані між собою, у них не сформується уявлення про хімічну науку, яка безперервно розвивається.

Завдання вчителя полягає насамперед в тому, щоб виявити існуючі у природі зв'язки і взаємозалежності, показати, де це можливо, генетичну спорідненість між класами речовин, допомогти учням проникнути в суть явищ, навчити їх робити узагальнення і висновки.

Отже, вчителю слід звертати увагу на прийом порівняння, вміло використовувати його при вивченні будь-якої теми в кожному класі. А при складанні тематичного плану, намічати, де і як буде застосовуватись порівняння.

Література.

1. Вивюрский В.Я. Учись приобретать и применять знания по химии: Кн. для учащихся. – 2-е изд. доп. и перераб. – М.: Гуманит. изд. центр ВЛАДОС, 1999.- 120с.

2. Величко Л.П., Базелюк І.І. Використання прийому порівняння при вивченні взаємного впливу атомів у молекулах органічних речовин // Методика викладання біології, хімії, географії. – 1992.- №9.- С. 52-56.

3. Быканова Т.А., Алиев И.А. Методические рекомендации будущим учителям химии по формированию приёмов мыслительной деятельности учащихся средством учебника // Методические рекомендации по отбору содержания и методов проведения уроков и факультативных занятий. – М.: Изд-во МГПИ им. В.И. Ленина. 1988. – С. 9-15.

НАШІ АВТОРИ

1. **Андрюшина Олена Сергіївна** – аспірант Інституту хімії високомолекулярних сполук НАН України (с.34)
2. **Ахранович Олена Рудольфівна** – кандидат хімічних наук, науковий співробітник Інституту хімії високомолекулярних сполук НАН України (с. 48)
3. **Бабич Ігор Вікторович** – аспірант Інституту хімії високомолекулярних сполук НАН України (с.36)
4. **Бондар Анатолій Адольфович** – старший науковий співробітник Інституту проблем матеріалознавства ім. І.Францевича (с. 15, 20)
5. **Бондарчук Тетяна Олегівна** – студент Житомирського державного університету імені Івана Франка (с. 4)
6. **Весельська Інна Леонідівна** – вчитель Курненської ЗОШ Червоноармійського району (с. 5)
7. **Галатенко Наталія Андріївна** – доктор біологічних наук, завідувач відділу полімерів медичного призначення Інституту хімії високомолекулярних сполук НАН України (с. 34, 37)
8. **Гвоздієвський Євген Євгенович** – магістрант Житомирського державного університету імені Івана Франка (с. 5, 15, 56)
9. **Герасимчук Олена Леоніївна** – асистент Житомирського державного технологічного університету (с. 50)
10. **Горбунова Надія Олександрівна** – аспірант Інституту хімії високомолекулярних сполук НАН України (с. 37)
11. **Гресь Олена Вітлівна** – молодший науковий співробітник Інституту хімії високомолекулярних сполук НАН України (с. 39)
12. **Гриців Василь Іванович** – кандидат хімічних наук, доцент кафедри хімії Житомирського державного університету імені Івана Франка (с. 5, 8, 15, 20)
13. **Денисюк Валентина Леонідівна** – вчитель Житомирського ліцею №2 (с. 51)
14. **Денисюк Роман Олександрович** – асистент кафедри хімії Житомирського державного університету імені Івана Франка (с. 5, 8, 15, 27, 30, 51)
15. **Дорохов Віктор Іванович** – кандидат хімічних наук, доцент кафедри хімії Державного вищого навчального закладу «Державний агроєкологічний університет» (с. 40)
16. **Жмурчук Альона Володимирівна** – студент Житомирського державного університету імені Івана Франка (с. 43)
17. **Зубрицька Людмила Олександрівна** – викладач, зав. відділення "Фармація" Житомирського базового фармацевтичного коледжу ім. Г.С.Протасевича (с. 53)
18. **Камінський Олександр Миколайович** – магістрант Житомирського державного університету імені Івана Франка (с. 41, 56)

19. **Керча Юрій Юрійович** – доктор хімічних наук, завідувач відділу модифікації полімерів Інституту хімії високомолекулярних сполук НАН України (с. 36)
20. **Кичкирук Ольга Юрійвна** – кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник кафедри хімії Житомирського державного університету імені Івана Франка (с. 11, 12, 14, 19, 32)
21. **Клімчук Ольга Юрійвна** – студент Житомирського державного університету імені Івана Франка (с. 59)
22. **Концедайло В'ячеслав Олександрович** – студент Житомирського державного університету імені Івана Франка (с. 11)
23. **Краснощока Вікторія Петрівна** – магістрант Житомирського державного університету імені Івана Франка (с. 12)
24. **Кусяк Наталія Володимирівна** – кандидат хімічних наук, завідувач кафедри хімії Житомирського державного університету імені Івана Франка (с. 4, 24)
25. **Лебедєв Євген Вікторович** – академік НАН України, директор Інституту хімії високомолекулярних сполук НАН України
26. **Листван Віталій Володимирович** – кандидат хімічних наук, доцент кафедри хімії Житомирського державного університету імені Івана Франка (с. 41, 43, 45)
27. **Листван Володимир Миколайович** – кандидат хімічних наук, доцент кафедри хімії Житомирського державного університету імені Івана Франка (с. 41, 43, 44)
28. **Мацієвський Олександр Евальдович** – кандидат педагогічних наук, доцент кафедри хімії Житомирського державного університету імені Івана Франка (с. 56, 61)
29. **Макєєва Людмила Володимирівна** – студент Житомирського державного університету імені Івана Франка (с. 44)
30. **Матюшов Віталій Федорович** – кандидат хімічних наук, провідний науковий співробітник Інституту хімії високомолекулярних сполук НАН України
31. **Мелещенко Наталія Юрійвна** – студент Житомирського державного університету імені Івана Франка (с. 45)
32. **Міщук Олена Анатоліївна** – аспірант Інституту хімії високомолекулярних сполук НАН України (с. 47)
33. **Наумчук Віктор Миколайович** – студент Житомирського державного університету імені Івана Франка (с. 20)
34. **Нечипорук Богдана Володимирівна** – студент Житомирського державного університету імені Івана Франка (с. 14)
35. **Павлюк Григорій Васильович** – кандидат хімічних наук, доцент кафедри хімії Державного вищого навчального закладу «Державний агроєкологічний університет» (с.40)
36. **Пашенко Вікторія Юрійвна** – аспірант Інституту проблем матеріалознавства ім. І.Францевича НАН України (с. 15, 61)

37. **Потажевська Оксана Анатоліївна** – аспірант Інституту проблем матеріалознавства ім. І.Францевича НАН України (с. 20)
38. **Рожнова Ріта Анатоліївна** – доктор хімічних наук, провідний науковий співробітник Інституту хімії високомолекулярних сполук НАН України (с. 34, 37)
39. **Романишина Людмила Михайлівна** – доктор педагогічних наук, професор Національної академії Державної прикордонної служби України імені Богдана Хмельницького (с. 59)
40. **Рябов Сергій Володимирович** – доктор хімічних наук, старший науковий співробітник Інституту хімії високомолекулярних сполук НАН України (с. 36)
41. **Савельєв Юрій Васильович** – доктор хімічних наук, завідувач відділу гетероланцюгових полімерів Інституту хімії високомолекулярних сполук НАН України (с. 48)
42. **Саган Ольга Володимирівна** – студент Житомирського державного університету імені Івана Франка (с. 24)
43. **Серіцян Марія Вікторівна** – студент Житомирського державного університету імені Івана Франка (с. 27)
44. **Степанчук Віталій Миколайович** – викладач Житомирського базового фармацевтичного коледжу ім. Г.С. Протасевича (с. 26)
45. **Томашник Зінаїда Федорівна** – кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України (с. 27, 30)
46. **Томашник Василь Миколайович** – доктор хімічних наук, професор Інституту фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України (с. 8, 27, 30)
47. **Травінська Тамара Вячеславівна** – кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник Інституту хімії високомолекулярних сполук НАН України (с. 47)
48. **Федишин Богдан Михайлович** – кандидат технічних наук, зав. кафедри хімії Державного вищого навчального закладу «Державний агроекологічний університет» (с.40)
49. **Чернюк Олександр Сергійович** – кандидат хімічних наук, старший викладач кафедри хімії Житомирського державного університету імені Івана Франка (с. 8)
50. **Шелюк Ірина Олександрівна** – викладач Житомирського базового фармацевтичного коледжу ім. Г.С. Протасевича (с. 30)
51. **Янович Ірина Володимирівна** – аспірант Інституту хімії високомолекулярних сполук НАН України (с. 48)
52. **Яновська Олександра Анатоліївна** – студент Житомирського державного університету імені Івана Франка (с. 32)

ЗМІСТ

I. Неорганічна, аналітична та фізична хімія.....	4
Адсорбційні властивості активованого вугілля Бондарчук Т.О., Кусяк Н.В.....	4
Термодинамічний аналіз лінії ліквідуса в бінарних системах з сполуками, що топляться конгруентно Гриців В.І., Весельська І.Л., Гвоздівський Є.Є., Денисюк Р.О.....	5
Хімічна взаємодія CdTe та $Cd_{1-x}Mn_xTe$ з іодвмісними та іодвиділяючими травильними композиціями Денисюк Р.О., Томашик В.М., Гриців В.І, Чернюк О.С.....	8
Синтез та дослідження фізико-хімічних властивостей аеросилогелю Концедайло В.О., Кичкирук О.Ю.	11
Сучасні методи визначення іонів металів після їх концентрування та розділення Краснощока В.П, Кичкирук О.Ю.....	12
Сорбція іонів Cu^{2+} з водних сумішей хімічно модифікованими адсорбентами Нечипорук Б.В., Кичкирук О.Ю.....	14
Геометрична форма ліквідуса в бінарних системах з сполуками, що проявляють конгруентний характер топлення Пащенко В.Ю., Гвоздівський Є.Є., Денисюк Р.О., Бондар А.А., Гриців В.І....	15
Сорбційні властивості модифікованих адсорбентів щодо іонів Cu^{2+} в присутності сторонніх іонів Пилипович О.М., Кичкирук О.Ю.....	19
Аналітичний опис ліній фазових рівноваг в системі Ti – Mo Потажевська О.А., Наумчук В.М., Бондар А.А., Гриців В.І.....	20
Дослідження адсорбційних властивостей модифікованих природних мінералів щодо катіонів Cu^{2+} Саган О.В., Кусяк Н.В.....	24
Дослідження адсорбції йонів важких металів нанокompозитом кремнезем-поліанілін Степанчук В.М.....	26
Взаємодія монокристалів CdTe, $Cd_{1-x}Zn_xTe$ і $Cd_xHg_{1-x}Te$ з йодовиділяючими травильними композиціями на основі HNO_3 – HI Томашик В.М., Серіцян М.В., Томашик З.Ф., Денисюк Р.О.	27
Хімічне травлення нелегованого та легovanого станумом InAs розчинами систем H_2O_2 –HBr-лимонна (винна) кислота Шелюк І.О., Томашик В.М., Томашик З.Ф., Денисюк Р.О.....	30
Спектрофотометричне та атомно-абсорбційне визначення іонів Fe^{3+} і Mn^{2+} у водних розчинах після їх попереднього концентрування Яновська О. А., Кичкирук О. Ю.....	32

II. Органічна хімія, хімія високомолекулярних сполук.....34

Фізико-хімічні та фізико-механічні дослідження поліуретансечовин на основі макродізоціаната, 1,6-гексаметилендіаміна та фолієвої кислоти Андрюшина О. С., Рожнова Р. А., Галатенко Н.А.....	34
Вплив полівінілпіролідону різної молекулярної маси на стійкість комплексу включення кверцетин/гідроксипропілциклодекстрини Бабич І.В., Рябов С.В., Керча Ю.Ю.	36
Дослідження впливу неорганічних нанонаповачів на процес апатитоформування на поверхні поліуретан-епоксидних композиційних матеріалів Горбунова Н.О., Галатенко Н.А., Рожнова Р.А.....	37
Поліакрилатні та поліуретанові композити з мікро- та наноєріблом Гресь О.В.....	39
Термічні перетворення 1-(арокси)арилкарбодіімідів Дорохов В.І., Павлюк Г.В., Федішин Б.М.	40
Фосфоріліди. Реакційна здатність, взаємодія з ацилюючими реагентами, які містять активну метиленову групу Камінський О.М., Листван В.В., Листван В.М.....	41
Рідкі кристали. синтез холестерилкарбоксилатів через фосфонієві солі Листван В.В., Жмурчук А.В., Листван В.М.....	43
Взаємодія фосфонієвих солей з бромкетонами у диметилсульфоксиді Макеєва Л.В., Листван В.М.....	44
Конденсація циклічних кетонів з альдегідами Мелещенко Н. Ю., Листван В. В.....	45
Изучение деструктивных процессов полимерных материалов методом ИК-спектроскопии Мишук Е.А., Травинская Т.В., Савельев Ю.В.....	47
Пінополіуретани: глюкозовмісні модельні системи Янович І.В., Ахранович О.Р., Савельєв Ю.В.	48

III. Методика викладання хімії, історія хімії.....50

Формування особистого досвіду як необхідна умова якості фахової та екологічної освіти Герасимчук О.Л.....	50
Лекційно-семінарська методика викладання теми «хімічний зв'язок» в шкільному курсі хімії	

Денисюк В.Л., Денисюк Р.О.	51
Методичні умови організації самостійної роботи при вивченні органічної хімії	
Зубрицька Л.О.....	53
М. І. Усанович – творець узагальненої теорії кислот і основ	
Камінський О.М., Гвоздієвський Є.Є., Мацієвський О.Е.....	56
Формування системи вмінь і навичок в учнів 7-9 класів з хімії засобами демонстраційного експерименту	
Клімчук О.Ю., Романишина Л.М.....	59
До питання про використання на уроках хімії прийому порівняння	
Мацієвський О.Е., Пащенко В.Ю.....	61
 Наші автори.....	 64
Зміст.....	67